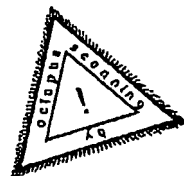

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ПОЛИМЕРОВ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. А. КАРГИН (главный редактор), М. С. АКУТИН, Е. В. ВОНСКИЙ
(ответственный секретарь), В. Ф. ЕВСТРАТОВ, Н. С. ЕНИКОЛОПЯН,
В. А. КАВАНОВ (зам. главного редактора), В. В. КОРШАК,
М. М. КОТОН, Б. А. КРЕНЦЕЛЬ, А. Б. ПАКИШВЕР, В. С. СМЕРНОВ,
Г. Л. СЛОНИМСКИЙ (зам. главного редактора), С. В. ЯКУБОВИЧ.

1

А—К



ИЗДАТЕЛЬСТВО «СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ»

Самый простой метод определения А. к. — алкалометрич. титрование. Двойную связь определяют бромид-броматным способом в калиевой или натриевой соли А. к. Для предотвращения полимеризации при хранении в А. к. добавляют ингибиторы (гидрохинон, его метиловый эфир и др.), к-рые из конц. р-ра А. к. могут быть удалены обработкой адсорбентами или перегонкой в вакууме.

① Полиакриловая кислота (П. к.) — бесцветный стеклообразный хрупкий и неплавкий продукт общей ф-лы
$$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})- \right]_n$$
 Для П. к. и ее солей известны

① Polyacrylic acid (PAA) is a colorless glassy brittle and non-melttable product of the common formula
$$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})- \right]_n$$

зависит от природы растворителя. В водном р-ре при нейтрализации происходит резкое возрастание вязкости, достигающее максимума вблизи точки нейтрализации. Чем выше степень полимеризации, тем резче выражен максимум. Избыток щелочи уменьшает вязкость.

② Темп-ра стеклования П. к. 106°C (определена дилатометрически), однако П. к. не плавится и не переходит в высокоэластич. состояние. При нагревании П. к. становится нерастворимой. В атмосфере азота ($250-260^{\circ}\text{C}$) тоже образуется нерастворимый полиакриловый ангидрид; ок. 400°C происходит быстрое разложение (без выделения мономера). П. к., полученная из водных

② The glass transition temperature of PAA is 106°C (dilatometric test), however PAA does not melt and does not transfer into the rubbery state.

структуры (1 : 1). При получении П. в канальных комплексах (напр., в комплексе А. с мочевиной) при -78°C и радиационном иницировании доля изотактич. структуры возрастает до 75—90%.

Ниже приведены нек-рые свойства П.:

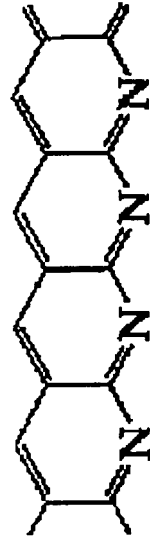
Плотность, г/см^3	1,14—1,15
Показатель преломления n_D^{20}	1,49—1,52
Темп-ра размягчения (с одновременной деформацией), $^{\circ}\text{C}$	220—230
Уд. теплоемкость, $\text{кдж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$ [$\text{кал}/(\text{г}\cdot^{\circ}\text{C})$]	1,51 [0,36]
Прочность при растяжении (для волокна), Мн/м^2 (кгс/мм^2)	600 (60)
Относительное удлинение, %	10—35
Влагопоглощение отпрессованного образца, %	1—2
Диольный момент, $\text{ж}\cdot\text{м}$ (D)	1,13·10 ⁻²⁸ (3,4)

③ Softening temperature (with simultaneous decomposition) 220-230°C.

нагревании П. растворяется в N-формилпиперидине (170—180 °C), цианетамиде (165—170 °C), N-метилпиперазетамиде (180—190 °C), этиленциангидриде (165—170 °C) и др., однако при охлаждении этих р-ров образуются гели.

4 Термич. воздействие (выше 150 °C) вызывает необратимые изменения в химич. строении макромолекулы П., являющиеся результатом последовательного взаимод. действия групп $\text{---C}\equiv\text{N}$ между собой с образованием циклических структур I. Образование хромофорных сопряженных связей $\text{---C}=\text{N---}$, вызывающее ин-

4 The thermal impact (variants: influence, effect) (higher than 150°C) brings about irreversible chemical changes in PAN macromolecule structure.



II

моокислительной деструкции П. Продукты термич. превращения П. не растворимы в обычных для П. растворителях и обладают исключительно высокой термостойкостью: внесенные в пламя горелки порошок или волокно черного цвета из термообработанного П. накаляются докрасна, но не горят.)

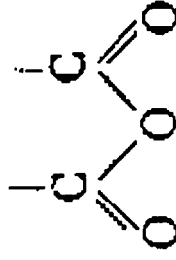
⑤ Термич. деструкция П. на воздухе и в вакууме при температурах выше 250°C протекает очень быстро и сопровождается выделением большого количества газообразных и жидких продуктов, в к-рых обнаружены NH_3 , HCN , H_2 , винилацетонитрил и вещества, являющиеся димерами, тримерами и тетрамерами А. Энергия акти-

- ⑤ The thermal destruction of PAN in air and vacuum at temperatures higher than 250°C proceeds very rapidly and is accompanied by emission of great amounts of gaseous and liquid products, among which were found NH_3 , HCN , H_2 , vinylacrylonitrile and substances that are dimers, trimers and tetramers of acrylonitrile.

Химич. свойства П. определяются наличием эфирных групп (и нек-рого числа боковых цепей). П. легко омыляется р-рами щелочей или к-т и подвергается алкоголизу под действием каталитич. количеств алкоголятов с образованием *поливинилового спирта*. Продукт гидролиза П. в соляной и серной к-тах обладает нек-рой неспредельностью (вследствие распада поливиниловых эфиров этих к-т, промежуточно образующихся в не-большом количестве, с отщеплением атомов водорода). Конц. HNO_3 окисляет П. до павелевой к-ты. При нагревании выше $180-190^\circ C$ П. незначительно деполимеризуется, в основном же при этом отщепляется уксусная к-та и образуется нелетучий углеводородный остаток.

- ⑥ At the heating above $180-190^\circ C$ PVA (polyvinylacetate) slightly depolymerizes, but mostly, acetic acid is being eliminated and a non-volatile hydrocarbon residue is formed.

⑦ Полиmaleиновый ангидрид $[-\text{CH}-\text{CH}-]_n$ (П. а.) —



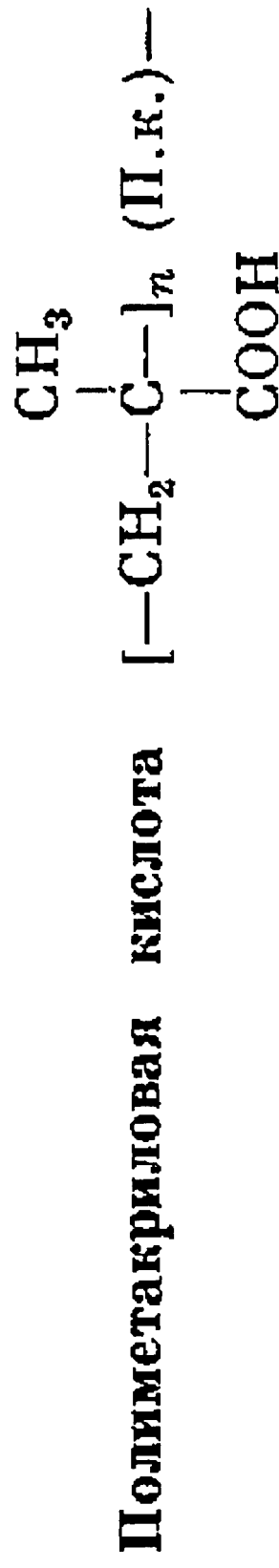
твердое аморфное вещество белого цвета. Мол. масса П. а., измеренная методом светорассеяния (для соответствующей полиmaleиновой к-ты), не пре-

137

вышает обычно 30 000. Темп-ра размягч. 320 °C (с разложением). П. а. хорошо растворим в воде (с образованием полиmaleиновой к-ты), хуже — в уксусном

⑦ Polymaleic anhydride (PMA) (formula) is a solid amorphous substance of a white color. Molecular mass (weight), measured by the light scattering method, (for correspondent polymaleic acid) is usually not more than 30000. Softening point is 320°C (with decomposition).

⑧



бесцветный стеклообразный хрупкий и неплавкий полимер.

Свойства.

⑨

П. к. характеризуется высокой гигроскопичностью. Она не плавится и не переходит в высокоэластич. состояние.

⑧

Polymethacrylic acid (PmAA) (formula) is a colorless glassy brittle and non-melttable polymer.

⑨

PmAA is characterized by high hygroscopicity. It does not melt and does not transfer into the rubbery state.

⑩Ниже приведены нек-рые свойства П. с.:

Плотность при 20° С, г/см ³	1.20—1.30
Показатель преломления n_D^{20}	1.49—1.53
Темп-ра, °С	
стеклования	85
плавления	220—232
деструкции	ок. 230
Темп-рный коэфф. линейного расширения (0—45 °С), °С ⁻¹	(7—12)·10 ⁻⁵

⑩Some PVA (polyvinyl alcohol) properties are shown below:

Temperature °C of	
glass transition	85
melting	220-232
destruction	about 230

не смешивающихся с водой. При комнатной температуре сухой П. может сохраняться без разложения. В результате длительного нагревания при 140—150 °C П. окрасивается в коричневый цвет и теряет растворимость, а при 230—270 °C деполимеризуется.

⑪ At the room temperature dry PVP (polyvinylpyrrolidone) can be kept without decomposition. During long-time heating at 140 - 150°C PVP becomes brown and loses its solubility and at 230 - 270°C (it) is subjected to depolymerization

Таблица 3. Некоторые физические свойства полиакрилатов

Радикал R в полиакрилате	Темп-ра хрупкости, °C	Темп-ра стеклования, °C		Темп-ра плавления **, °C
		радикальная полимеризация	анионная полимеризация	
Метил	3—4	8	10	—
Этил	от —18 до —24	от —22 до —24	—25	—
n-Пропил	—	от —45 до —50	—	—
изо-Пропил . . .	—	от —6 до —8	—11	162
n-Бутил	от —40 до —44	от —54 до —56	—	—
изо-Бутил	—24	—	—	72—81
втор-Бутил . . .	—10	от —20 до —22	—23	125—130
трет-Бутил . . .	—	43	72	198—200
n-Додецил	—14	—	—	от —2 до 1*
n-Гексадецил . .	—80	—	—	38*, 36
n-Октадецил . . .	—	—	—	49*

* Для П., полученных радикальной полимеризацией.

** Для П., полученных анионной полимеризацией

Таблица 4. Некоторые свойства полиакрилатов

Радикал R в полиакрилате	Растворитель	ν	$(\alpha_1 - \alpha_2) 10^{22}$, см ²	$(a_{ } - a_{\perp}) 10^{22}$, см ²
Метил	Бензол, толуол	7,0	+17 +26	+2,5 +3,6
n-Бутил	Бензол, толуол	7,5	—11 —6,5	—1,5 —0,87
n-Гексадецил	Толуол, ксилол	16,4	—162 —141	—9,9 —8,6

Примечание: ν — число мономерных звеньев в сегменте; $(\alpha_1 - \alpha_2)$ — сегментная анизотропия; $(a_{||} - a_{\perp})$ — анизотропия мономерного звена.

Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от молекулярной массы (M) для различных полимеров выражается уравнениями: для полиизопротилакрилата $[\eta] = 1,18 \cdot 10^{-4} M^{0,7}$ (в бензоле, при 30 °C), для полигексадецилакрилата $[\eta] = 1,38 \cdot 10^{-4} M^{0,62}$ (в гептане, при 21 °C).

П. отличаются химич. стойкостью и высоким сопротивлением старению. При повышенных темп-рах (80—100 °C) П. легко гидролизуются р-рами щелочей с образованием полиакриловой к-ты. П. на основе низших спиртов легко перэтерифицируются. Хлорированием П. получают α -хлорполиакрилаты. П. устойчивы к действию света и кислорода. При нагревании выше 150 °C они сшиваются с выделением летучих продуктов и мономера (~1%). П. окрашивают в процессе получения в массу или проводят поверхностное окрашивание готовых изделий.

Механич. свойства П. зависят от длины радикала: с увеличением длины n-алифатич. радикала от C₁ до C₈ увеличиваются эластичность и морозостойкость, уменьшается плотность. Механич. свойства пленок некоторых П. приведены в табл. 5.

Таблица 5. Механич. свойства полиакрилатов

Полиакрилат	Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	Относительное удлинение, %
Полиметилакрилат . . .	6,93 (70,7)	750
Полиэтилакрилат . . .	0,23 (2,3)	1800
Поли-n-бутилакрилат . .	0,02 (0,2)	2000

Получение и применение. П. получают радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в массе, р-ре, суспензии и наиболее часто в эмульсии (промышленный метод) в присутствии пере-

кисных инициаторов. Акрилаты легко сополимеризуются почти со всеми мономерами. Особенно широко распространены сополимеры с винилхлоридом, винилиденхлоридом, акрилонитрилом, стиролом и др. Анионной полимеризацией получают изотактич. П.; полимеры изо-пропил-, изо-бутил-, втор-бутил- и трет-бутилакрилатов имеют конформацию спирали 3₁ с периодом идентичности 0,645—0,65 нм (6,45—6,50 Å).

П. и их сополимеры применяют для произ-ва листовых и пленочных материалов. Водные дисперсии (р о л е к с) полимеров метил-, этил- и бутилакрилатов и сополимеров последних с метилакрилатом используют для приготовления лакокрасочных материалов, клеев (см. Полиакриловые клеи, Полиакриловые лаки и эмали) и пропиточных составов для бумаги, кожи, дерева, ткани. Этилакрилат служит компонентом тройных сополимеров на основе стирола и бутадиена, используемых для получения изоляции электрич. проводов и кабеля. Из П. изготовляют специальные отливки для консервации различных изделий из органич. и неорганич. материалов. П. широко применяют в стоматологии (протезы зубов) и в производстве слоистых пластиков. В качестве сомономеров акрилаты широко используют для получения акрилатных каучуков (преимущественно бутилакрилат), а также для внутренней пластификации жестких полимеров (высшие гомологи акрилатов). Метил-, этил- и бутилакрилаты используют как модифицирующие компоненты в реакциях привитой сополимеризации для улучшения окрашиваемости образующихся сополимеров.

Лит.: Марек О., Томка М., Акриловые полимеры, М.—Л., 1966; Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, М., 1963, с. 416; Riddle E. H. [ed.], Monomeric acrylic esters, [N. Y.], 1954; Шибаев В. П. [и др.], Высокомолекулярная химия, 10, № 1, 216 (1968), 12, № 1, 140 (1970); Shetter J. A., J. Polymer Sci., B1, № 5, 209 (1963); Плат Н. А., Шибаев В. П., Высокомолекулярная химия, 13, № 2, 410 (1971).

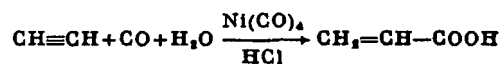
В. П. Шибаев.

АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПОЛИМЕРЫ (polyacrylic acid), Polyakrylsäure, acide polyacrylique.

Акриловая кислота (винилмуравьиная, этиленкарбоновая, пропенная кислота) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ (А. к.) — бесцветная жидкость с острым запахом; т. пл. 13,5 °C; т. кип. 141 °C (760 мм рт. ст., или 101,3 кн/м²); 71 °C (50 мм рт. ст., или 6,67 кн/м²); 39,5—40,2 °C (12 мм рт. ст., или 1,6 кн/м²); d_4^{20} 1,0511; n_D^{20} 1,4224; уд. теплоемкость при 25 °C 2,76 кдж/(кг·K) [0,66 ккал/(г·°C)]; теплота сгорания 1,370 Мдж/моль (327,3 ккал/моль), теплота парообразования 45,6 кдж/моль (10,9 ккал/моль); теплота нейтрализации 58,0 кдж/моль (13,85 ккал/моль), теплота полимеризации 77,5 кдж/моль (18,5 ккал/моль); т. воспламенения 155,3 °C. А. к. хорошо растворима в воде, спирте, эфире, хлороформе, бензоле; константа диссоциации $5,66 \cdot 10^{-5}$ (25 °C). А. к. сильно корродирует металлы. А. к. присоединяет по двойной связи водород, галогены, галогеноводороды, вступает в реакцию Дильса — Альдера. В отсутствие перекисных соединений в атмосфере инертного газа А. к. не полимеризуется.

А. к. синтезируют в присутствии ингибиторов для предотвращения ее полимеризации. Удобный лабораторный метод синтеза — взаимодействие эфиров А. к. с к-тами (напр., муравьиной) в присутствии серной к-ты. А. к. получают также гидролизом акрилонитрила.

В промышленности А. к. получают обычно действием острого пара (175 °C) на этилендиангидрин в присутствии водного р-ра серной к-ты, оксосинтезом:



а также парофазным окислением пропилена кислородом воздуха (катализатор — молибдат кобальта, 400 °C, нормальное давление) в одну стадию.

Самый простой метод определения А. к. — алкалиметрич. титрование. Двойную связь определяют бромид-броматным способом в калиевой или натриевой соли А. к. Для предотвращения полимеризации при хранении в А. к. добавляют ингибиторы (гидрохинон, его метиловый эфир и др.), к-рые из конц. р-ра А. к. могут быть удалены обработкой адсорбентами или перегонкой в вакууме.

Полиакриловая кислота (П. к.) — бесцветный стеклообразный хрупкий и недлавкий продукт общей ф-лы $[-CH_2-CH(COOH)-]_n$. Для П. к. и ее солей известны фибриллярная и глобулярная структуры. Мол. масса П. к. зависит от условий полимеризации и может достигать наибольших значений ($1 \cdot 10^7$) при полимеризации А. к. в сильно кислых водных р-рах ($pH \approx 1$). Зависимость между характеристич. вязкостью $[\eta]$ р-ров П. к. и мол. массой (M) выражается ур-нием: $[\eta] = 8,5 \cdot 10^{-4} M^{0,50}$ ($30^\circ C$; в диоксане); $\eta_{sp}/c = [\eta] + K'c[\eta]^2$, где $K' = 0,25-0,30$ ($30^\circ C$; в диоксане); мол. масса по светорассеянию: $dn/dc = 0,08$ ($\lambda = 43,5 \text{ мкм}$ (435 Å); $25^\circ C$; в диоксане); $dn/dc = 0,140$ ($\lambda = 546,1 \text{ мкм}$ (5461 Å); в воде).

П. к. — полиэлектролит, обладающий способностью к значительным конформационным изменениям благодаря гибкости цепей и большой плотности заряда в ионизованном состоянии; конформация цепей П. к. зависит от природы растворителя. В водном р-ре при нейтрализации происходит резкое возрастание вязкости, достигающее максимума вблизи точки нейтрализации. Чем выше степень полимеризации, тем резче выражен максимум. Избыток щелочи уменьшает вязкость.

Темп-ра стеклования П. к. $106^\circ C$ (определена dilatометрически), однако П. к. не плавится и не переходит в высокоэластич. состояние. При нагревании П. к. становится нерастворимой. В атмосфере азота ($250-260^\circ C$) тоже образуется нерастворимый полиакриловый ангидрид; ок. $400^\circ C$ происходит быстрое разложение (без выделения мономера). П. к., полученная из водных р-ров высушиванием в условиях, исключающих сжижение, хорошо растворима в воде; 1—2 г П. к. растворяется при $25^\circ C$ в 10 мл диоксана, диметилформамида, метанола, этанола или изопропанола. П. к. нерастворима в мономере, ацетоне, пропиленкарбонате, этиловом эфире, циклогексане. Увеличение степени изотактичности полимера снижает его растворимость.

По химич. свойствам П. к. подобна многоосновным предельным к-там. Константа диссоциации П. к. сильно зависит от природы растворителя, а также от природы нейтрализующего (титрующего) агента, концентрации р-ра, микротаكتичности П. к. и мало зависит от мол. массы. Среднее значение pK_a П. к. в водном р-ре (конц. $0,1 \text{ моль/л}$) при $25^\circ C$ и титровании $0,1 \text{ н.}$ р-ром $NaOH$ составляет 6,4.

Линейные полимеры А. к. можно получать всеми обычными методами, принятыми для винильных мономеров. А. к. полимеризуется по радикальному механизму. Обычно реакцию проводят в водном р-ре с содержанием А. к. не выше 25%, т. к. полимеризация А. к. экзотермична и ею трудно управлять при использовании конц. р-ров, а полимеризовать мономер в массе даже опасно. Полимеризацию инициируют перекисью бензоила, динитрилом азо-бис-изомасляной к-ты, окислительно-восстановительными системами и др.

П. к. используют в виде водных р-ров или выделяют из р-ров высушиванием до 5%-ной влажности. Скорость полимеризации А. к. наименьшая при $pH \sim 7$. П. к. получают также гидролизом ее полиэфиров. Особенно легко гидролизуются поли-трет-бутилакрилат. Изотактич. П. к. получают гидролизом изотактич. поли-трет-бутилакрилата или полиизопропилакрилата. При УФ-облучении А. к. полимеризуется в твердом состоянии. А. к. легко сополимеризуется с акрилонитрилом, акриламидом, стиролом и др. Сополимеры А. к.

получают также полимераналогичными превращениями, напр. частичным гидролизом полиакрилонитрила и полиакриламида или полиакрилатов.

П. к. отличается высокой гигроскопичностью и образует твердые хрупкие пленки, вследствие чего ее не используют как пластик. П. к. (гл. обр. ее соли) применяют как эмульгаторы и добавки, повышающие вязкость промышленных водных р-ров и дисперсий, природных и синтетич. латексов, для шпиктования синтетич. волокна, особенно полиамидного. Трехмерные сополимеры акриловой к-ты с дивинилбензолом используют как *ионообменные смолы*. Полимеры и сополимеры А. к. могут служить флокулянтами; их используют для пропитки специальных сортов бумаги с целью повышения ее прочности и т. д.

Первые П. к. получена Линнеманом в 1872.

Лит.: Schildknecht C. E., Vinyl and related polymer, N. Y.—L., 1952, p. 302; Мономеры. Сб. статей, пер. с англ., М., 1953; Серенсон У., Кемпбел Т., Препаративные методы химии полимеров, пер. с англ., М., 1963; Pinner S. H., Practical course in polymer chemistry, N. Y., 1961; Bevington J. C., Radical polymerization, L.—N. Y., 1961; Фротшер Г., Химия и физическая химия текстильных вспомогательных материалов, пер. с англ., т. 2, М., 1958; Морозов Л. А., Пластмассы, № 11, 22 (1967). И. А. Арбузова, В. Э. Гольцин.

АКРИЛОНИТРИЛА ПОЛИМЕРЫ (polyacrylonitrile, Polyakrylnitril, polyacrylonitrile).

Акрилонитрил (нитрил акриловой к-ты, цианистый винил, винилицианид) $CH_2=CH-CN$ (А.).

Свойства. А. — бесцветная жидкость; т. кип. $77,3^\circ C$; т. пл. от -83 до $-84^\circ C$; $d_4^{20} 0,8060$; $n_D^{20} 1,3911$; дипольный момент (в парах) $1,29 \cdot 10^{-29} \text{ к.м}$ (3,88 D); диэлектрич. проницаемость при 33,5 Мгц 38; критич. давление $3,54 \text{ Мн/м}^2$ ($36,1 \text{ кгс/см}^2$); критич. темп-ра $246^\circ C$; вязкость жидкости при $25^\circ C$ $0,34 \text{ мн.сек/м}^2$ (сп); потенциал ионизации $10,75 \text{ эв}$; удельная энтропия паров $274,1 \text{ дж/(моль} \cdot K)$, или $65,47 \text{ ккал/(моль} \cdot ^\circ C)$; свободная энергия образования (пар) $190,0 \text{ кдж/моль}$ ($45,37 \text{ ккал/моль}$); теплота образования (жидкость) 152 кдж/моль ($36,2 \text{ ккал/моль}$). Давление паров А. в мм/м^2 (мм рт. ст.): 2(15) при $-15^\circ C$; 11,3(85) при $20^\circ C$; 102,7 (770) при $79^\circ C$; уд. теплоемкость $2,09 \pm 0,13 \text{ кдж/(кг} \cdot K)$ или $0,50 \pm 0,03 \text{ кал/(г} \cdot ^\circ C)$; скрытая теплота испарения $7,8 \text{ ккал/моль}$ ($0-80^\circ C$); теплота сгорания $420,5 \text{ ккал/моль}$; теплота полимеризации $17,3 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$; т. воспл. $0 \pm 2,5^\circ C$. С воздухом в объемной концентрации от 3,05 до $17,0 \pm 0,5\%$ А. образует взрывчатые смеси.

А. — хороший растворитель и хорошо растворяется в большом числе полярных и неполярных растворителей; неограниченно смешивается с ацетоном, метиловым и этиловым спиртами, этилацетатом, этиловым эфиром, диоксаном, бензолом, толуолом, ксилолом, CCl_4 , петролейным эфиром, этиленциангидрином и др. При $20^\circ C$ в А. растворяется 3,10% воды, а в воде — 7,3% А.

А. образует азеотропные смеси с водой (87,5% А.), бензолом (47,0% А.), изопропиловым спиртом (56,0% А.), метиловым спиртом (38,7% А.), CCl_4 (21,0% А.), триметилхлорсиланом (7,0% А.), $SiCl_4$ (11% А.) с т. кип. соответственно 70,5; 73,3; 71,7; 61,4; 66,2; 57,0 и $51,2^\circ C$.

А. токсичен; он действует на организм подобно водорастворимым цианидам. Предельно допустимая концентрация его в воздухе $0,5 \text{ мг/м}^3$. В концентрации $0,3-0,5 \text{ г/м}^3$ А. вызывает раздражение верхних дыхательных путей, слезотечение, а в концентрации $35-220 \text{ мг/м}^3$ — тупые головные боли, возбуждение, чувство страха; при действии паров А. на кожу появляется зуд.

Двойная связь в А. обладает высокой реакционной способностью, обусловленной ее поляризацией электроакцепторной группой $C \equiv N$. Реакционная способность последней низка, и только в присутствии конц. H_2SO_4 , подавляющей способность А. к присоединению

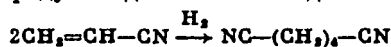
по двойной связи, проявляются свойства А. как типичного нитрила. А. легко полимеризуется и сополимеризуется (см. *Акрилонитрила сополимеры*).

А. легко взаимодействует с соединениями, содержащими подвижный атом водорода или активную группу CH_3 (реакция цианэтилирования). Присоединение галогеноводородов, спиртов, меркаптанов, HCN и т. д. происходит не по правилу Марковникова.

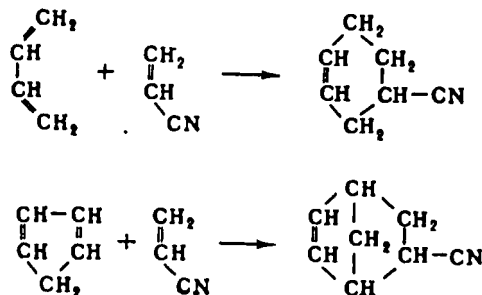
Цианэтилирование в гомогенных условиях чаще всего проводят при 20—45°C (с ароматич. аминами при 100—140°C) в присутствии щелочных катализаторов (для ароматич. аминов — в присутствии кислотных катализаторов).

Цианэтилирование в гетерогенной среде можно проводить в присутствии ионообменных смол, что позволяет осуществлять реакцию по непрерывной схеме с регенерацией катализатора. Цианэтилирование применяют для модификации натуральных и синтетич. полимеров (см., напр., *Цианэтилцеллюлоза*).

При взаимодействии А. с галогенами (напр., с Cl_2 , Br_2) образуются соответствующие α , β -дигалогенпропионитрилы и α , α , β -трихлорпропионитрил. Галогеноводороды легко реагируют с А., присоединяясь по двойной связи с образованием β -галогенпропионитрила. Двойная связь в А. восстанавливается водородом гораздо легче, чем тройная. При гидрировании А. над никелем Ренея образуется пропионитрил, а при избытке H_2 — пропиламин. При электрохимич. восстановлении А. димеризуется с образованием адипонитрила — исходного продукта для синтеза адипиновой к-ты:



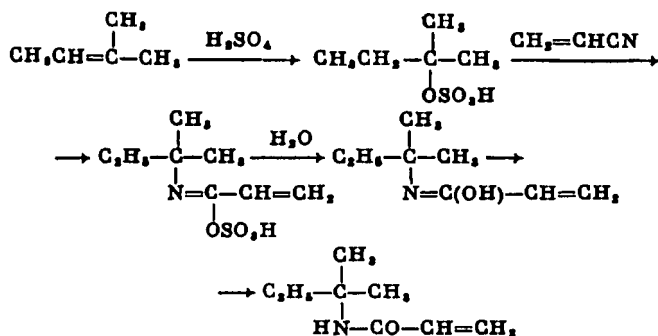
А. вступает в реакции диенового синтеза с образованием циклич. нитрилов, напр.:



Под действием конц. H_2SO_4 , взятой в избытке, А. медленно омыляется до акриламида и далее до акриловой к-ты:



При действии олефинов и H_2SO_4 образуются N-алкиламины акриловой к-ты:



Получение и очистка. В пром-сти А. получают несколькими методами.

1. Прямым присоединением ацетилена к синильной к-те в паровой или жидкой фазе. При проведении про-

цесса в паровой фазе смесь равных объемов ацетилена и синильной к-ты пропускают при 400—500°C над цианидами щелочных или щелочноземельных металлов, CuCl , активированным цинком или др. Важнейший недостаток этого метода — большое количество побочных трудноотделяемых продуктов. При жидкофазном гидроцианировании ацетилена и синильную к-ту в молярном соотношении (6—10) : 1 пропускают через жидкий слой катализатора, включающего CuCl , KCl , KCN , NaCl , HCl и H_2O ; темп-ра реакционной зоны 90°C, давление 0,15—0,25 Мн/м^2 (1,5—2,5 кгс/см^2); выход А. 80% по ацетилену и 85% по синильной к-те.

2. Из окиси этилена и синильной к-ты через этиленциангидрин, к-рый образуется в водном р-ре при 50—60°C в присутствии катализаторов основного характера (карбонатов и цианидов щелочных и щелочноземельных металлов, аминов, спиртов); выход этиленциангидрина 88—90%. Дегидратацию этиленциангидрина осуществляют при 200°C в присутствии катализаторов, напр. формата натрия, CaO или ZnCl_2 ; выход А. 95—98% по синильной к-те.

Видоизменением этого метода является процесс, проводимый в одну стадию, — пропусканием газообразной смеси этилена и HCN над окисью алюминия (250—300°C) или силикатом (350—400°C) и др.; выход А. 88—94% по прореагировавшему этиленциангидрину.

3. Большое значение приобретает метод получения А. окислением пропилена и аммиака (окислительный аммонолиз пропилена) в присутствии солей висмута и олова или сурьмы, молибденовой либо фосфорномолибденовой к-ты при 450—485°C; выход А. по пропилену 75%, по аммиаку 70%. Как наиболее перспективный, этот метод вытесняет в пром-сти два предыдущих метода.

Выбор способа очистки и анализа А. зависит от метода его синтеза. Наиболее проста очистка А., полученного из окиси этилена и синильной к-ты (перегонка на колонке с насадкой и дефлегматором). Сложнее очистка А., полученного из ацетилена и синильной к-ты и загрязненного трудноотделимыми винилацетиленом, дивинилацетиленом и др.; в этом случае сырую реакционную смесь промывают водой, в к-рой винилацетилен мало растворим, из полученного водного раствора А. отгоняют с водяным паром и затем в вакууме. А., полученный из пропилена и аммиака, подвергают ступенчатой конденсации с последующей ректификацией.

Хранение. В обычных условиях А. можно безопасно хранить в цилиндрич. плоскостенных сосудах со сферич. или конич. крышкой, изготовленных из мягкой или нержавеющей стали или из металлов, покрытых оловом. К акрилонитрилу необходимо добавлять небольшое количество ингибитора, напр. аммиака, гидрохинона, хинона, пирогаллола или др., предупреждающих образование перекисей и самопроизвольную полимеризацию А., к-рая может сопровождаться взрывом. До заполнения емкость следует вычистить, высушить и продуть инертным газом. Перед полимеризацией ингибитор удаляют, для чего А. промывают разбавл. р-рами к-т или щелочей (в зависимости от типа ингибитора), сушат хлористым кальцием и перегоняют. Полнакрилонитрил (П.) — труднокристаллизующийся линейный полимер $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$ белого цвета.

Структура и свойства. Микроструктура П. изучена недостаточно детально.

Методом ЯМР удалось установить, что она зависит от условий полимеризации А. (темп-ры, типа инициатора и возможности комплексообразования). Так, в присутствии радикальных инициаторов (напр., перекиси бензоила, окислительно-восстановительных систем) при 40—80°C, а также анионных катализаторов (напр., бутиллития) или под действием γ -излучения при —78°C образуется П. одновременно синдио- и изотактич.

структуры (1 : 1). При получении П. в канальных комплексах (напр., в комплексе А. с мочевиной) при -78°C и радиационном иницировании доля изотактич. структуры возрастает до 75—90%.

Ниже приведены некоторые свойства П.:

Плотность, г/см ³	1,14—1,15
Показатель преломления n_D^{20}	1,49—1,52
Темп-ра размягчения (с одновременной деформацией), $^\circ\text{C}$	220—230
Уд. теплоемкость, кДж/(кг·К) [кал/(г· $^\circ\text{C}$)]	1,51 [0,36]
Прочность при растяжении (для волокна), МПа (кгс/мм ²)	600 (60)
Относительное удлинение, %	10—35
Влагопоглощение отпрессованного образца, %	1—2
Дипольный момент, к·ж (Д)	1,13·10 ⁻²⁹ (3,4)
Диэлектрич. проницаемость при 50 Гц	6,5
1 МГц	4,2
Уд. объемное электрич. сопротивление, Ом·м (ом·см)	1 (10 ¹⁴)
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 50 Гц	0,11
1 МГц	0,03

Для П. характерны две темп-ры стеклования. Первая из них лежит в области от 86 до $(96,5 \pm 1,0)^\circ\text{C}$. Зависимость ее от мол. массы хорошо описывается уравнением Флори:

$$T_{ст} = T_{ст}^\infty - \frac{a}{M}$$

где $a = (2,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$; $T_{ст}^\infty = (96,5 \pm 1,0)^\circ\text{C}$, т. е. значение при $M \rightarrow \infty$. Вторая темп-ра стеклования составляет ок. 140°C и определяется сдвигом равновесия дипольного взаимодействия нитрильных групп.

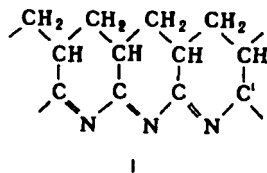
Зависимость между мол. массой и характеристич. вязкостью $[\eta]$, определяемой в диметилформамиде ($c = 2-20$ г/л) при 20°C , выражается уравнением $[\eta] = K \cdot 10^{-3} \cdot M^a$, в котором K и a соответственно попарно равны: 1,75 и 0,66; 2,5 и 0,66; 0,233 и 0,75; 0,166 и 0,81; 0,392 и 0,75; 0,34 и 0,73; 0,317 и 0,746; 0,278 и 0,76.

Молекулярно-массовое распределение П., соответствующее преобладающему способу обрыва цепи (рекомбинацией), характеризуется кривой с одним максимумом в случае гомогенной полимеризации (при отсутствии модифицирующего действия среды, напр. диметилформамида или роданидов) и кривой с тремя максимумами в случае гетерофазной полимеризации. Специальные виды волокон (прочные, термостойкие) формируют из П., характеризующегося узким молекулярно-массовым распределением, т. е. максимально возможная при вытяжке ориентация уменьшается с увеличением полидисперсности (т. е. M_w/M_n). П. с наиболее узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \rightarrow 1$) образуется при анионной полимеризации А. При радикальной полимеризации А. в гетерогенных условиях образуется П. с наиболее широким молекулярно-массовым распределением, а в гомогенных — с $M_w/M_n = 3/2$.

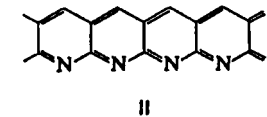
Следствие наличия сильно полярных групп —CN П. растворяется только в очень полярных растворителях, напр. в диметилформамиде, диметилацетамиде, этиленкарбонате, диметилсульфоксиде, конц. водных р-рах бромистого лития, роданистого натрия или кальция, смеси $\text{ZnCl}_2 + \text{CaCl}_2$, конц. HNO_3 и H_2SO_4 (в последнем случае группы —CN гидролизуются). При нагревании П. растворяется в N-формилипиперидине ($170-180^\circ\text{C}$), цианацетамиде ($165-170^\circ\text{C}$), N-метил-пианацетамиде ($180-190^\circ\text{C}$), этилендиангидрине ($165-170^\circ\text{C}$) и др., однако при охлаждении этих р-ров образуются гели.

Термич. воздействие (выше 150°C) вызывает необратимые изменения в химич. строении макромолекулы П., являющиеся результатом последовательного взаимодействия групп —C≡N между собой с образованием циклических структур I. Образование хромофорных сопряженных связей —C=N—, вызывающее ин-

тенсивное окрашивание П. в оранжево-коричневый и далее в черный цвет, прототируется нуклеофильными реагентами; наиболее эффективны карбоновые кислоты, фенолы, имиды и менее активны амиды, алифатические амины, спирты, альдегиды и кетоны (кроме ацетона). В инертной атмосфере такое превращение протекает гладко и вплоть до 220°C не приводит к разрушению основной полимерной цепи. Нагревание на воздухе приводит к окислительному дегидрированию с образованием конденсированных нафтиридиновок структур II и осложняется параллельно протекающими процессами термоокислительной деградации П.



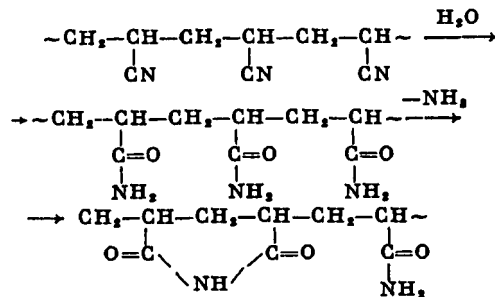
Продукты термич. превращения П. не растворимы в обычных для П. растворителях и обладают исключительной высокой термостойкостью: внесенные в пламя горелки порошок или волокно черного цвета из термообработанного П. накаляются докрасна, но не горят.)



Термич. деградация П. на воздухе и в вакууме при темп-рах выше 250°C протекает очень быстро и сопровождается выделением большого количества газообразных и жидких продуктов, в которых обнаружены NH_3 , HCN , H_2 , винилацетонитрил и вещества, являющиеся димерами, тримерами и тетрамерами А. Энергия активации термич. деградации 130 кДж/моль (31 ккал/моль).

При нагревании р-ров П. в диметилформамиде в токе воздуха, кислорода или в инертной атмосфере в течение 30—40 ч П. также окрашивается в желтый и далее в темно-коричневый цвет; образующиеся при этом сопряженные системы растворимы в диметилформамиде. Продукты термич. превращения П. обладают полупроводниковыми свойствами. Подробно об этом см. *Полупроводники полимерные*.

П. омыляется конц. H_2SO_4 (75—95%-ная) на холоду; образуется хлопьевидный продукт белого цвета с мол. массой 62% от исходной, содержащий амидные (молярная концентрация до 90%) и имидные звенья:

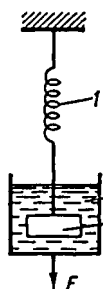


Этот продукт растворим в воде и слабых р-рах к-т и щелочей, но не растворим в диметилформамиде. Пленки, полученные из 20%-ного водного р-ра этого продукта, прозрачны и эластичны, но при высушивании становятся хрупкими; при 200°C они сильно темнеют и при $250-260^\circ\text{C}$ разрушаются, не плавясь. Нагревание П. в процессе растворения в конц. H_2SO_4 приводит к полному исчезновению амидных и имидных групп и образованию карбоксильных групп.

В результате растворения П. в 50%-ной H_2SO_4 при 120°C образуется почти чистая полиакриловая к-та (~0,5% азота) с мол. массой ~25—30% от исходной. Из продукта омыления могут быть получены пленки, хорошо окрашивающиеся кислотными и основными красителями.

При омылении П. 95%-ной H_2SO_4 в присутствии спирта ($130-140^\circ\text{C}$) образуется каучукоподобный продукт желтого цвета с мол. массой ~40% от исходной,

МАКСВЕЛЛА МОДЕЛЬ (Maxwell model, Maxwell-sches Modell, modèle de Maxwell) — простейшая механич. модель упруговязкой жидкости (см. *Реология*), при течении к-рой накапливаются упругие (обратимые) деформации; состоит (рисунок) из последовательно соединенных пружины с жесткостью k и демпфера, при движении поршня в к-ром возникает сопротивление $r\dot{x}$ (r — коэфф. вязкого сопротивления; \dot{x} — скорость смещения поршня относительно окружающей жидкости). Связь между действующей на М. м. силой F и смещением поршня в демпфере x выража-



Модель Максвелла: 1 — пружина; 2 — цилиндр с вязкой жидкостью; 3 — поршень.

ется уравнением $\frac{F}{k} + \frac{F}{r} = \dot{x}$. Если смещение поршня принять как характеристику деформации γ , а вместо силы использовать напряжение τ , то это уравнение принимает форму

$$\frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta} = \dot{\gamma}$$

где G — модуль упругости; η — вязкость среды. Это ур-ние описывает поведение среды «в точке». Переход от ур-ния модели к математич. описанию поведения реальных тел осуществляется методами механики сплошной среды на основании ур-ния равновесия элемента среды, записанного для напряжений, а напряжения связываются с деформациями с помощью ур-ния М. м. При задании постоянной деформации $\gamma = \text{const}$ напряжение в М. м. изменяется во времени (релаксирует) по закону $\tau/\tau_0 = e^{-t/\theta}$, где τ_0 — значение τ в момент времени $t = 0$; $\theta = \eta/G$ — константа материала, наз. временем релаксации. При произвольном изменении скорости деформации $\dot{\gamma}(t)$ во времени зависимость $\tau(t)$ для М. м. описывается ф-лой

$$\tau(t) = G \int_0^t \dot{\gamma}(t') \exp\left(-\frac{t-t'}{\theta}\right) dt'$$

М. м. позволяет предсказать существование частотной зависимости динамич. модуля, но не описывает запаздывания в развитии ползучести, ибо при приложении напряжения $\tau = \tau_0 = \text{const}$ М. м. ведет себя как вязкая жидкость, в к-рой сохраняется постоянная обратимая компонента деформации $\gamma = \tau_0/G$. Особенности поведения М. м. зависят от соотношения параметра θ , имеющего смысл внутреннего масштаба времени материала, и длительности экспериментальной шкалы времени t^* . Если $t^* \gg \theta$, М. м. ведет себя как жидкость с вязкостью η , если $t^* \ll \theta$ — оказывается аналогичной твердому упругому телу.

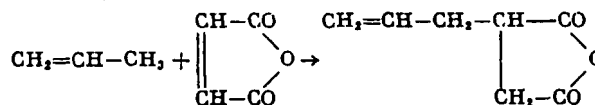
М. м., как и *Кельвина модель*, используется для построения обобщенной теории линейной вязкоупругости, описывающей поведение тел, механич. свойства к-рых характеризуются не одним, а набором (спектром) времен релаксации. Эта теория позволяет приблизиться к описанию свойств реальных полимерных тел, однако она не учитывает зависимость самих времен релаксации от условий деформирования, обуславливающую разнообразие нелинейные эффекты (см. *Реология*). Тем не менее простейшая М. м. полезна для качественного анализа релаксационных свойств вязкоупругих жидкостей, т. к. она отражает нек-рые принципиальные особенности их поведения.

МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ (polymers and copolymers of maleic anhydride, Polymere und Kopolymere von Maleinsäureanhydrid, polymères et copolymères d'anhydride maléique).

Малеиновый ангидрид, ангидрид этилен-1,2-цис-дикарбоновой к-ты (М. а.) $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CO} \\ \parallel \quad \diagup \\ \text{CH}-\text{CO} \end{array}$ — бесцветные кри-

сталлы; плотность (тв.) $1,48 \text{ г/см}^3$; т. пл. $52,8^\circ\text{C}$; т. кип. $199,9^\circ\text{C}$; теплота плавления $11,5 \text{ Мдж/моль}$ ($2,75 \text{ ккал/моль}$); теплота испарения $43,96 \text{ Мдж/моль}$ ($10,5 \text{ ккал/моль}$); теплота нейтрализации $126,9 \text{ Мдж/моль}$ ($30,32 \text{ ккал/моль}$). М. а. смешивается с диоксаном; хорошо растворяется в ацетоне (70%), этилацетате (53%), хлороформе (34%), бензоле (33%), ограниченно — в CCl_4 (0,6%).

М. а. — чрезвычайно реакционноспособное соединение. При смешении с водой и спиртами образуются соответственно малеиновая к-та и диалкилмалеинаты; при взаимодействии в мягких условиях с сопряженными диенами — циклич. аддукты типа ангидридов циклогександикарбоновых к-т. При действии на М. а. аммиака и аминов образуются соответственно аспарагиновая к-та $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ и ее N-алкилзамещенные. При высоких темп-рах М. а. взаимодействует с алкилбензолами (напр., с толуолом) и несопряженными ненасыщенными соединениями, содержащими метильные или метиленовые группы при кратной связи, напр.:



При поликонденсации М. а. с гликолями образуются ненасыщенные олигоэфир (см. *Полиалкиленгликоль-малеинаты и полиалкиленгликольфумараты*); сам М. а. и эвтектич. (низкоплавкие) смеси его с ангидридами др. карбоновых к-т служат отвердителями *эпоксидных смол*. Полимеризация М. а. осложняется стерич. затруднениями при образовании активированного комплекса в акте роста цепи, что характерно для всех 1,2-дизамещенных этиленов.

М. а. сополимеризуется со многими мономерами в присутствии перекисей и др. свободнорадикальных инициаторов, обнаруживая сильную тенденцию к чередованию звеньев (см. таблицу).

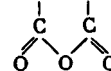
Константы сополимеризации малеинового ангидрида (r_1) с другими мономерами (r_2)

Сономер	r_1	r_2
Метилакрилат	0,02	$2,8 \pm 0,05$
Метилметакрилат	0,03	$3,3$
Стирол	0	0,01
Винилацетат	0,01	$0,072 \pm 0,04$

В ряде случаев при смешении М. а. с сомономерами, напр. со стиролом (1:1), наблюдается образование комплексов с переносом заряда. В таких системах обычно образуются сополимеры с регулярным чередованием звеньев в цепи.

М. а. получают парофазным каталитич. окислением бензола или фурфурола над V_2O_5 при $450-500^\circ\text{C}$. М. а. — основной продукт перегонки малеиновой, фумаровой (над P_2O_5) и яблочной к-т; он образуется также как побочный продукт при каталитич. окислении олефиновых и ароматич. углеводородов и их производных.

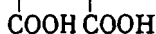
Полималеиновый ангидрид $[-\text{CH}-\text{CH}-]_n$ (П. а.) —



твердое аморфное вещество белого цвета. Мол. масса П. а., измеренная методом светорассеяния (для соответствующей полималеиновой к-ты), не пре-

вышает обычно 30 000. Темп-ра размягч. 320 °C (с разложением). П. а. хорошо растворим в воде (с образованием полималеиновой к-ты), хуже — в уксусном ангидриде, диоксане, низших спиртах, кетонах, эфирах и нитропарафинах; нерастворим в ароматич. углеводородах, большинстве хлорсодержащих растворителей и в высших парафинах.

Продукт гидролиза П. а. — полималеиновая к-та $[-CH-CH-]_n$ легко растворима в воде, ог-



раниченно набухает в бутаноле. Мононатриевая соль полималеиновой к-ты также растворима в воде. Полималеиновая к-та — полиэлектролит с большой плотностью зарядов, что обуславливает ее специфич. кислотные и вязкостные свойства, солевой эффект, а также влияние размера катиона титрующего р-ра на диссоциацию к-ты. Так, при потенциометрич. титровании полималеиновой к-ты стандартным р-ром NaOH титруется только половина карбоксильных групп, вероятно вследствие влияния электростатич. поля, препятствующего диссоциации более слабых (вторичных) кислотных групп.

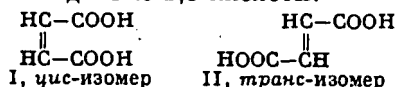
П. а. можно получить полимеризацией малеинового ангидрида в р-ре (напр., в уксусном ангидриде, диоксане) и в массе под действием γ -облучения (при 25—75 °C), а также в присутствии радикальных инициаторов, напр. перекиси бензоила. М. а. полимеризуется также в массе под давлением 2—4 Гн/м² (20 000—40 000 кгс/см²) и 100—170 °C.

М. а. можно использовать в качестве сшивающего агента при получении, напр., поливинилспиртовых волокон. П. а. используется для получения носителей ферментов (примером может служить система, в к-рой трипсин «вшит» в сетку из П. а.).

Лит.: Lang J. L., Pavelich W. A., Clague H. G., J. Polymer. Sci., 55, 531 (1961); и х же, там же, pt A, 1, № 4, 1123 (1963); Хэм Д., Сополимеризация, пер. с англ., М., 1971; Sardon A., Goethals E. J., J. Macromol. Sci., A5, № 6, 1021 (1971); Pledger H., [a. o.], там же, A5, № 8, 1339 (1971). Д. А. Топчиев.

МАЛЕИНОВОЙ И ФУМАРОВОЙ КИСЛОТ СОПОЛИМЕРЫ (copolymers of maleic and fumaric acids, Kopolymere von Malein- und Fumarsäure, copolymères des acides maléique et fumarique).

Малеиновая (I) и фумаровая (II) кислоты, цис- и транс-бутен-2-диовые-2,3-кислоты.



Малеиновая (М. к.) и фумаровая (Ф. к.) к-ты — бесцветные моноклинные призмы; т. пл. соответственно 131 и 287 °C (в запаянной ампуле); т. кип. 160 и 290 °C соответственно. М. к. легко растворима (в г на 100 г растворителя) в воде (78,8; 25 °C) и спирте (69,9; ~30 °C); трудно — в бензоле. Ф. к. плохо растворима в воде (0,69; 17 °C) и почти во всех органич. растворителях; лучше — в спирте (5,75; ~30 °C).

М. к. легко переходит в Ф. к. на свету или при нагревании выше 200 °C. Этот процесс протекает и при синтезе ненасыщенных полиэфирных смол на основе малеинового ангидрида, в результате чего существенно улучшаются свойства продуктов (большая активность Ф. к. при отверждении, лучшие физико-механич. свойства отвержденных продуктов; см. Полиалкиленгликольмалеинаты и полиалкиленгликольфумараты). Ф. к. превращается в М. к. при УФ-облучении. При нагревании малеиновой и фумаровой к-т с P₂O₅ образуется малеиновый ангидрид (ангидрид фумаровой к-ты неизвестен). Двойная связь в обеих к-тах легко восстанавливается, напр. амальгамой натрия, с образованием янтарной к-ты.

Малеиновая и фумаровая к-ты не полимеризуются из-за стерич. затруднений, связанных с наличием

в молекулах этих к-т объемистых COOH-групп в 1,2-положениях. Полималеиновая к-та м. б. получена только гидролизом полималеинового ангидрида (см. Малеинового ангидрида полимеры и сополимеры).

В пром-сти получают ангидрид М. к. Ф. к. можно получить кипячением 30—40%-ного водного р-ра М. к. с HCl. Обе к-ты получаются при нагревании яблочной к-ты.

Сополимеры. Малеиновая и фумаровая к-ты, а также их соли (калиевые, магниевые и др.) сополимеризуются в присутствии радикальных инициаторов, напр. перекиси бензоила, с рядом мономеров. Получены сополимеры М. к. с винилацетатом, акриламидом, стиролом, акрилонитрилом, метакриловой к-той, а также сополимеры Ф. к. с 2-метил-5-винилпиридином, акриловой к-той, стиролом, акрилонитрилом (см. таблицу). Содержание к-т в сополимерах не превышает 50%. Тенденция к чередованию звеньев особенно заметна при сополимеризации этих к-т со стиролом и винилацетатом.

Константы сополимеризации малеиновой и фумаровой кислот (r₁) с другими мономерами (r₂)

Сомonomер	Малеиновая к-та		Фумаровая к-та	
	r ₁	r ₂	r ₁	r ₂
Стирол	0	0,58 ± 0,05	0	0,49 ± 0,03
Винилацетат	0,030 ± 0,015	0,045 ± 0,015	—	—
Акрилонитрил	0	17,0 ± 0,5	0	15,5 ± 1,0

Сополимеры малеиновой и фумаровой к-т — как правило, светлые аморфные вещества невысокой мол. массы. Характеристич. вязкость их р-ров составляет обычно 0,1—0,5 дЛ/г. Сополимеры малеиновой и фумаровой к-т различаются по ряду свойств (напр., растворимости, вязкости). Сополимеры М. к. титруются как двухосновная к-та, сополимеры Ф. к. — как моноосновная к-та, что обусловлено различной пространственной конфигурацией карбоксильных групп в макромолекулах.

Лит.: Лебедев В. С. [и др.], Высокомолекуляр. соед., 6, № 7, 1161 (1964); 6, № 7, 1174 (1964); 6, № 8, 1353 (1964); Эль Саид А. А., там же, A11, № 2, 282 (1969); Ullrich J. [a. o.], Faserforschung und Textiltechnik, H. 7, 16, 331 (1965); Топчиев Д. А. [и др.], Высокомолекуляр. соед., 19Б, № 11, 821 (1971). Д. А. Топчиев.

МАРКА — ХУВИНКА УРАВНЕНИЕ — см. Вязкость характеристическая.

МАСЛА РАСТИТЕЛЬНЫЕ, жиры растительные (vegetable oils, Pflanzenöle, huiles végétales) — продукты, добываемые из семян и плодов растений и состоящие главным образом из смесей полных сложных эфиров (триглицеридов) общей ф-лы CH₂(OCOR')—CH(OCOR'')—CH₂(OCOR'''), где R', R'', R''' — одинаковые или различные алкилы.

М. р. имеют важное пищевое значение. Вместе с тем ок. 1/3 их мирового производства в 1972 оно составляло 25 млн. т) используется для технич. целей. Это обусловлено гл. обр. способностью многих из них полимеризоваться («высыхать») в тонком слое с образованием прочных защитных покрытий (см. Пленкообразующие вещества, Масляные лаки и эмали, Масляные краски, Олифы), а также смазывающими, пластифицирующими и поверхностно-активными свойствами многих производных жирных к-т. В данной статье М. р. рассматриваются в аспекте, связанном с их применением в качестве пленкообразующих для лакокрасочных материалов. Наряду с М. р. нек-рое применение для этой цели находят обработанные жиры рыб и др. морских животных.

Триглицериды М. р. содержат преимущественно неразветвленные одноосновные насыщенные (C₆—C₂₄) и ненасыщенные (C₁₄—C₁₈) жирные к-ты с четным числом атомов углерода (табл. 1,2). Из насыщенных к-т в составе М. р. наиболее часто встречаются пальмитиновая и стеариновая, из ненасыщенных — олеиновая, ли-

Получение. Атактич. П. получают радикальной полимеризацией в массе, эмульсии и суспензии, реже — в р-ре. Полимеризация в массе — основной производственный способ получения листовых материалов, особенно из метилметакрилата (см. *Метилметакрилата полимеры, Органическое стекло*). Для инициирования полимеризации широко используют перекиси, азосоединения, а также УФ- и γ -облучение. Анионной полимеризацией в присутствии в основном металлоорганич. катализаторов в неполярных растворителях, щелочных металлов в жидком аммиаке, комплексов ароматич. углеводородов с щелочными металлами или др. получают изотактич. П.; в присутствии металлоорганических катализаторов в полярных средах или каталитической системы $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$ в толуольных р-рах при темп-рах ниже 0 °C — синдиотактические полимеры.

Сополимеризацию М. с др. мономерами чаще всего проводят в суспензии; особенно широкое распространение получили сополимеры метил- и бутилметакрилата с метакриловой к-той, винилхлоридом, стиролом, акрилонитрилом, α -метилстиролом и др. В табл. 8 приведены нек-рые кинетич. параметры радикальной полимеризации и сополимеризации метакрилатов

Таблица 8. Нек-рые кинетические параметры* радикальной полимеризации и сополимеризации метакрилатов $[-CH_2-(CH_3)C(COOR)-]_n$

R	$(k_p/k_t)^{1/2}$	Теплота полимеризации, $kДж/моль$ [ккал/моль]	Параметры Алфрей и Прайса	
			Q	e
Метил	0,10 (60)	58,2 [13,9] (76,8) 55,7 [13,3] (74,5) 57,8 [13,8] (26,9)	0,74	0,40
Этил	0,104 (60)	60,4 [14,4] (140) 59,8 [14,2] (74,5)	0,56	0,17
н-Пропил	0,07 (30)	57,5 [13,7] (74,5)	1,47	0,41
н-Бутил	0,116 (30) 0,20 (60)	60,0 [14,3] (26,9) 57,5 [13,7] (74,5)	0,72	-0,23
изо-Бутил	0,13—0,18 (60)	60,0 [14,3] (74,5)	0,77	-0,04
трет-Бутил	0,12—0,15 (50) 0,16—0,21 (70)	54,5 [13,0] (26,9)	1,18	-0,35
Циклогексил	0,22 (60)	53,2 [12,7] (26,9) 51,1 [12,2] (76,8)	0,73	0,41
Фенил	0,21 (60)	51,6 [12,3] (76,8)	1,17	0,51
Бензил	0,4 (60)	56,1 [13,4] (76,8)	0,86	0,42

* В круглых скобках указана темп-ра (в °C), при к-рой определены указанные параметры; k_p и k_t — константы скорости соответственно роста и обрыва цепи.

Для нек-рых М. вычислены абсолютные значения константы скорости роста цепи $k_p [л/(моль \cdot сек)]$, к-рые для фотоиницированной полимеризации в массе метил-, н-пропил-, н-бутил- и трет-бутилметакрилатов равны 224 (45 °C), 467 (30 °C), 369 (30 °C) и 350 (25 °C) соответственно.

Применение. Наибольшее применение нашли полимеры метил-, этил- и бутилметакрилатов и сополимеры их с метакриловой кислотой, а также друг с другом в производстве безосколочных стекол, используемых в авиационной, автомобильной пром-сти и др. областях техники и быта. Полимеры и сополимеры М. широко применяют в медицине для изготовления протезов (хирургия, стоматология) и контактных линз для глаз

(на основе гидрофильных П.). Полимеры н-бутил- и изо-бутилметакрилатов и их сополимеры используют для приготовления клеев (см. *Полиакриловые клеи*) и лаков (см. *Полиакриловые лаки и эмали*), а также как связующее в произ-ве слоистых пластиков. Эмульсии полибутилметакрилата используют для аппретирования в текстильном и кожевенном производствах. М. высших жирных спиртов используют как сомономер для «внутренней» пластификации жестких пластиков, напр. поливинилиденхлорида. Циклогексилметакрилат, усадка к-рого при полимеризации в 2 раза меньше, чем метилметакрилата, применяют в приборостроении для изготовления линз. На основе полибензилметакрилата изготавливают модели сложных конструкций и деталей машин для изучения распределения и математической оценки внутренних напряжений методом фотоупругости.

Промышленное производство пластмасс на основе М. начато в Германии и США в конце 20-х годов нашего века.

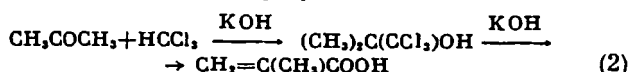
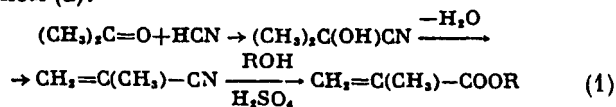
Лит.: Schildknecht C. E., Vinyl and related polymers, N.Y.—L., 1952; Riddle E. H., Monomeric acrylic esters, N.Y., 1954; Марек О., Томкз М., Акриловые полимеры, пер. с чеш., М.—Л., 1966; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.—Л., 1964; Цветков В. Н., Высокомолекулярное соед., 11А, № 1, 132 (1969); Тагер А. А., Физико-химия полимеров, 2 изд., М., 1968; Шибеев В. П. [и др.], Высокомолекулярное соед., 12А, № 1, 140 (1970); Платз Н. А., Шибеев В. П., Высокомолекулярное соед., 13А, № 2, 410 (1971); Shetter J. A., J. Polymer Sci. pt. B, 1, № 5, 209 (1963); Успехи химии и физики полимеров, М., 1973.

В. П. Шибеев.

МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПОЛИМЕРЫ (polymethacrylic acid, Polymethacrylsäure, acide polyméthacrylique).

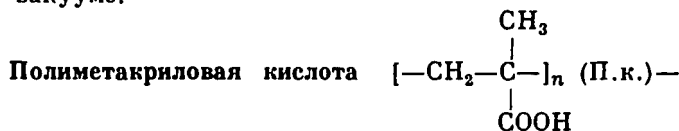
Метакриловая кислота (пропенкарбоновая-2, α -метилакриловая к-та) $CH_2=C(CH_3)-COOH$ (М. к.) — бесцветная жидкость с острым, раздражающим запахом; т. пл. 16 °C; т. кип. 160,5 °C (760 мм рт. ст.), 106,6 °C (100 мм рт. ст.), 60 °C (12 мм рт. ст.); плотность при 20 °C 1,0153 г/см³; n_D^{20} 1,4314; теплота полимеризации 66,3 кДж/моль (15,8 ккал/моль). М. к. смешивается в любых соотношениях с горячей водой; растворима в эфире, спирте и др. органич. растворителях. Из водных р-ров ее выделяют высаливанием NaCl или CaCl₂; константа диссоциации $4,79 \cdot 10^{-5}$ (25 °C). М. к. сильно корродирует металлы; при действии амальгамы натрия восстанавливается до изомасляной к-ты; с HI дает β -иодизомасляную к-ту; присоединяет бром, образуя α, β -дибромизомасляную к-ту; со спиртами образует соответствующие эфиры.

М. к. синтезируют в присутствии ингибиторов полимеризации (хинонов). В лаборатории ее получают нагреванием α -бромизомасляной к-ты с избытком (4 : 1) 25%-ного водного р-ра щелочи (выход 75% от теоретич.) или окислением изопропенилметилкетона щелочным р-ром гипохлорита натрия (выход 41% от теоретич.). Чистую, практически безводную М. к. можно получить гидролизом метил- или бутилметакрилата. В пром-сти М. к. и ее эфиры получают из ацетона (1), а также нагреванием со щелочью продукта конденсации хлороформа с ацетоном (2):



Наиболее удобный метод оценки чистоты М. к. — алкалометрич. титрование; наличие двойных связей определяют бромид-броматным способом в калиевой или натриевой соли М. к. Для предотвращения полимеризации при хранении в М. к. добавляют эффективные радикальные ингибиторы, к-рые перед использованием

к-ты удаляют обработкой адсорбентами или перегонкой в вакууме.



бесцветный стеклообразный хрупкий и неплавкий полимер.

Свойства. Наибольшая мол. масса ($\sim 1 \cdot 10^7$) достигается при полимеризации М. к. в водных р-рах при рН 2—3 (концентрация М. к. 5—20%). Зависимость между характеристической вязкостью $[\eta]$ р-ров П. к. и мол. массой (M) выражается уравнениями: $[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$ (30 °С, 0,002 н. водный р-р HCl); $[\eta] = 24,2 \cdot 10^{-4} M^{0,51}$ (26 °С, 0,1 н. р-р LiCl в метаноле). При определении мол. массы по светорассеянию для неионизованной П. к. $dn/dc = 0,138 \pm 0,002$ ($\lambda = 547 \text{ нм}$ (5470 Å), 30 °С, в 0,002 н. водном р-ре HCl); значение dn/dc возрастает по мере ионизации поликислоты.

П. к. характеризуется высокой гигроскопичностью. Она не плавится и не переходит в высокоэластич. состояние. При нагревании ее в атмосфере азота (250—260 °С) образуется нерастворимый полиметакриловый ангидрид; выше 400 °С происходит разложение (без выделения мономера). П. к. растворяется в воде, водном аммиачном р-ре, спирте, диметилформамиде, диоксане, плохо растворяется в ацетоне, не растворяется в собственном мономере, хлороформе, уксусной к-те, этиловом эфире, циклогексане. С увеличением степени изотактичности растворимость полимера снижается. Макромолекулы неионизованной П. к. в водном р-ре свернуты в клубки, стабилизированные внутри- и межмолекулярными водородными связями, вандерваальсовыми взаимодействиями, особенно гидрофобными взаимодействиями неполярных метильных групп. При ионизации П. к. ощутимо возрастает вязкость ее р-ра, т. к. происходит заметное разворачивание клубков вследствие электростатич. отталкивания ионизованных карбоксильных групп. Кооперативный конформационный переход из плотного в более развернутый клубок обнаруживается в узком интервале рН при степени ионизации П. к. 0,1—0,15. Водный р-р П. к. — типичный полиэлектролит (см. *Макромолекула, Полиэлектролиты*). Константа диссоциации (pK_a) П. к. заметно зависит от природы растворителя, концентрации р-ра, природы нейтрализующего (титрующего) агента, микротаكتичности и слабо зависит от мол. массы. Для водного р-ра П. к. (концентрация 0,04 моль/л, 25 °С, титрование 0,1 н. р-ром NaOH) эффективное значение pK_a ок. 7,0. Макромолекулы П. к. в р-рах обнаруживают способность к специфич. (избирательному) связыванию катионов (напр., Li^+ , Na^+ , Cu^{2+}), к-рая зависит от микротаكتичности цепей. П. к. взаимодействует с основаниями, образует полиэфиры.

Получение. П. к. получают радикальной полимеризацией М. к. в массе, водных р-рах или в органич. растворителях в присутствии радикальных инициаторов. Чаще всего полимеризацию проводят в кислых водных р-рах. Общая скорость полимеризации v , мол. масса M образующегося полимера и константа скорости роста цепи k_p резко уменьшаются с увеличением рН от 2 до 6, т. е. по мере ионизации мономера. Минимальная скорость соответствует рН 6—7. При рН > 7, когда П. к. ионизована, с увеличением рН наблюдается возрастание v , M и k_p . Это обусловлено тем, что с увеличением ионной силы р-ра, т. е. с ростом содержания в р-ре катионов (напр., Na^+ в случае р-ра NaOH), нивелируется электростатическое отталкивание отрицательно заряженных мономера (метакрилат-аниона) и макрорадикала в акте роста цепи. При рН 9—10 в присутствии катионов аммония или изобутиламмония образуется синдиотактич. П. к. (со-

держание синдиотактич. диад в макромолекулах достигает 95%).

Скорость полимеризации М. к. в органич. растворителях и ее активность при сополимеризации во многом зависят от способности М. к. к ассоциации (напр., от способности образовывать циклич. димер или ассоциаты с молекулами растворителя).

П. к. можно получить также гидролизом ее полиэфиров (легко гидролизуются поли-*трет*-бутилметакрилат). Изотактич. П. к. получают гидролизом изотактич. полиизопротилметакрилата или поли-*трет*-бутилметакрилата.

М. к. легко сополимеризуется с большим числом мономеров; метакрилат-анион — с акриламидом, диэтиламиноэтилметакрилатом, винилпиридином, N-винилпирролидоном и др. Сополимеры М. к. можно также получать полимераналогичными превращениями.

Применение. Соли П. к. применяют как эмульгаторы, а также добавки, повышающие вязкость авиационных ванн, используемых для подшихтовки синтетического волокна. Сополимеры бутадиена с М. к., а также тройные сополимеры стирол — М. к. — метакрилат используются для приготовления клеев. Сополимеры бутилметакрилата с М. к. в смеси с частично гидролизованным поливинилацетатом оказались эффективными компонентами клеев, применяемых в пропиз-ве фанеры и др. слоистых материалов. Промышленным продуктом является сополимер бутадиена или изопрена с небольшим количеством М. к. (см. *Карбоксилатные каучуки*). М. к. используют в качестве сомономера в производстве органических стекол. Сополимеры М. к. используются также как ионообменные смолы.

Впервые П. к. была получена Фиттингом в 1877—80.

Лит.: Schildknecht C. E., Vinyl and related polymers, N. Y.—L., 1952; Вацулик И. Химия мономеров, пер. с чеш., т. 1, М., 1960; Pinner S. H., A practical course in polymer chemistry, N. Y., 1961; Мономеры, пер. с англ., М., 1953; Кабанов В. А., Топчиев Д. А., Высокомолекулярная химия, А13, № 6, 1324 (1971). Д. А. Топчиев.

МЕТАКРИЛОНИТРИЛА ПОЛИМЕРЫ (polymethacrylonitrile, Polymethakrylnitril, polyméthacrylonitrile).

Метакрилонитрил (нитрил метакриловой к-ты) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{N}$ (М.) — прозрачная, бесцветная жидкость; плотность 0,7991 г/см³ (18 °С); n_D^{20} 1,3977; η^{20} 0,392 мл·сек/м², или спз; т. пл. —35,8 °С; т. кип. 90,3 °С; теплота испарения 31,8 кДж/моль (7,6 ккал/моль); теплота полимеризации ~64 кДж/моль (15,3 ккал/моль); темп-ра вспышки 12,8 °С; поверхностное натяжение 0,024 н/м (24,4 дин/см²) при 20 °С. М. образует азеотропную смесь с водой (84% М.), кипящую при 76,5 °С. М. хорошо растворим во всех органич. растворителях. В 100 г воды при 20 °С растворяется 2,59 г М., в 100 г мономера — 1,62 г воды. Нитрильные группы М. омыляются до амидных (в мягких условиях) и до карбоксильных (в жестких условиях), гидрируются до аминных; при взаимодействии М. с формалином образуется триазин. По двойной связи М. присоединяются спирты, меркаптаны, фенолы, амины и др. под действием щелочных катализаторов (реакции цианэтилирования), а также водород и др. М. легко сополимеризуется по радикальному механизму с другими мономерами (таблица).

М. хранят и транспортируют в алюминиевых бочках; ингибиторы — метилпирамидин или α-нитрозо-β-нафтол. В отсутствие ингибиторов М. полимеризуется под действием света, кислорода и различных примесей.

М. значительно токсичнее акрилонитрила, но, в отличие от последнего, не обладает раздражающим действием на слизистую оболочку глаз и на кожу.

Высокоэффективный способ получения М. в пром-сти — окислительный аммонолиз изобутилена

Шапиро А. Я., Гавурина Р. К., Оборудование для производства и переработки пластических масс, Л., 1963; Карпачев П. С. (и др.), Машины и аппараты производств искусственной кожи и пленочных материалов, М., 1964; Мак-Келви Д. М., Переработка полимеров, пер. с англ., М., 1965; Бернхард Э. (сост.), Переработка термопластичных материалов, пер. с англ., М., 1965; Торнер Р. В., Гудкова Л. Ф., Журнал ВХО, 10, № 2, 132 (1965).

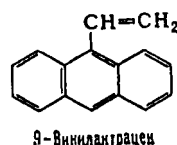
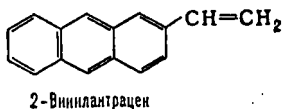
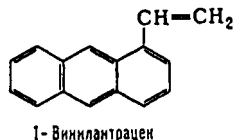
Р. В. Торнер.

ВАРОЧНЫЕ КАМЕРЫ — см. Вулканизационное оборудование, Шины.

ВИБРОПОЛЗУЧЕСТЬ полимеров — см. Ползучесть.

ВИНИЛАНТРАЦЕНА ПОЛИМЕРЫ (polyvinylanthracene, Polyvinylanthracen, polyvinylanthracène).

Винилантрацен (В.). Изомерные 1-, 2- и 9-В. —

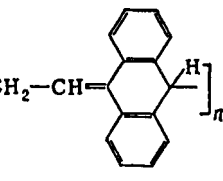
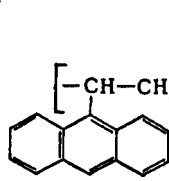


твердые вещества; после перекристаллизации из спирта т. пл. 58—61°С (1-В.); 186,5—188°С (2-В.) и 64—67°С (9-В.). 9-В. обладает желтой, а 1-В. и 2-В. — голубой флуоресценцией.

В. получены восстановлением соответствующих ациллантраценов с последующей дегидратацией образовавшихся антриметилкарбинолов. Детально изучена полимеризация только 9-В.

Поливинилантрацены (П.) — карбоцепные полимеры, содержащие антраценовые ядра в качестве боковых заместителей или в основной цепи. При радикальной полимеризации 9-В. в присутствии перекиси бензоила или *трет*-бутила удовлетворительный выход П. достигнут лишь после длительной выдержки 9-В. при 110—140°С. Полученный П. (средняя степень полимеризации 4—6, т. пл. 120—180°С) растворим в бензоле; после переосаждения из метанола — порошок желтого цвета с т. пл. 220—230°С. Радикальная полимеризация 1-В. и 2-В. протекает легче, что объясняется различной степенью сопряжения винильной группы с антраценовым остатком в этих молекулах и в молекуле 9-В.

Катионная полимеризация 9-В. изучена наиболее детально при использовании SnCl_4 и TiCl_4 как катализаторов. В бензоле при концентрациях SnCl_4 до 0,5% образуется растворимый П. желтого цвета, обладающий голубой флуоресценцией; его УФ-спектр идентичен спектру антрацена. При концентрациях SnCl_4 1,0 и 2,5% получен нерастворимый полимер темно-коричневого цвета. В этом случае, наряду с обычной винильной полимеризацией, 9-В. полимеризуется и как 1,3,5-гексатрисен, в результате чего в полимере содержится значительное число звеньев 9,10-дигидроантрацена (1,6-структура), ухудшающих растворимость полимера:



Скорость полимеризации 9-В. зависит от концентрации SnCl_4 и повышается под действием УФ-света, γ -лучей и рентгеновских лучей. П. более высокой мол. массы получены при проведении реакции в CS_2 или хлорированных углеводородах при темп-рах от —130 до

—74°С. П., полученный в хлорированных углеводородах, имел мол. массу 8800 ($[\eta]=0,04$, в бензоле при 30°С, $c=0,1\%$). Максимальной характеристич. вязкостью ($[\eta]=0,22$, $c=0,5\%$) обладал П., полученный во фреоне-21 при —130°С.

При полимеризации 9-В. на анионных катализаторах (Na- или Li-нафталин, Na-дифенил, натриевая соль тетрамерного дианиона α -метилстирола, бутиллитий) получен П. низкой степени полимеризации (8—12), что обусловлено образованием комплексов с переносом заряда; степень полимеризации зависит от природы растворителя, концентрации мономера и катализатора, характера противоиона и темп-ры. И в этой реакции образуется П., содержащий звенья 1,2- и 1,6-структур.

В присутствии циглеровских катализаторов 9-В. полимеризуется с образованием П., содержащих не растворимую в бензоле фракцию и имеющих иную, чем у «радикального» П., структуру и более высокую степень кристалличности. Мол. масса фракции, растворимой в смеси бензола и этилацетата, 2000—6000, т. пл. 210—280°С, мол. масса фракции, растворимой в смеси этилацетата и метанола, 700—1500, т. пл. 180—240°С. П. обладают полупроводниковыми свойствами; при образовании комплекса с переносом заряда П. с иодом электр. сопротивление уменьшается на 7—10 порядков.

Получены сополимеры 1-В., 2-В. и 9-В. со стиролом. Соплимер, дающий типичную флуоресценцию антрацена, содержит 4—5% антраценовых ядер независимо от количества введенного в радикальную сополимеризацию 9-В. (до 25%). Наряду с винильной сополимеризацией полистирольные радикалы присоединяются также в мезо-положения антраценового ядра.

П. впервые получен в 1958 Бергманном и Катцем.

Лит. Eisenberg A., Rembaum A., J. Polymer Sci., pt B, 2, № 2, 157 (1964); Michel R. H., Baker W. P., J. Polymer Sci., pt B, 2, № 2, 163 (1964); Katz D., J. Polymer Sci., pt A, 1, № 5, 1635 (1963); Черкасов А. С., Волдайкина К. Г., в сб.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения, М., 1963, с. 179; Черкасов А. С., Волдайкина К. Г., Высокомолекуляр. соед., 3, № 4, 570 (1961); Глиман Т. С. (и др.), в сб.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения, М., 1963, с. 144—50. Б. И. Любогонский.

ВИНИЛАЦЕТАТА ПОЛИМЕРЫ [poly(vinyl acetate), Polyvinylazetat, acétate de polyvinyle].

Винилацетат (виниловый эфир уксусной к-ты) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ (В.).

Свойства В. — бесцветная жидкость с запахом эфира; d_4^{20} 0,9342; n_D^{20} 1,3953; η^{20} 0,432 мн·сек/м, или сля; т. пл. —100,2°С; т. кип. 72,5°С; критич. темп-ра 228,9°С; критич. давление 2,27 Мн/м² (23,1 кгс/см²); теплоты образования, сгорания, испарения и полимеризации соответственно 118; 2084; 32,7 и 102 кдж/моль (28,3; 497,8; 7,8 и 24,3 ккал/моль). В. образует азетропную смесь с водой (концентрация В. по массе 93,5%) с т. кип. 66°С; т. вспышки от —5 до —8°С (в открытом сосуде); упругость паров 31 (0°С); 113,7 (25°С) и 334,3 мм рт.ст. (50°С) [1 мм рт.ст. = 133,322 н/м²]; поверхностное натяжение при 20°С 23,95 мн/м, или дин/см. В. хорошо растворяется в обычных органич. растворителях; в 100 г воды при 20°С растворяется 2,4 г В.; в 100 г мономера — 0,1 г воды.

Химич. свойства В. определяются наличием эфирной и винильной групп и влиянием карбонила. В. легко омыляется р-рами щелочей и к-т, образуя ацетальдегид и соль (или уксусную к-ту), к-рым сопутствуют продукты конденсации альдегида. Константа скорости щелочного гидролиза при 25°С в 95,5%-ном этиловом спирте $0,580 \cdot 10^{-3}$ (при гидролизе в водном р-ре щелочи ее значение на два порядка выше). По двойной связи В. легко присоединяются галогены, H_2 , HCl . Под каталит. влиянием ртутных солей В. способен взаимодействовать с карбоновыми к-тами, образуя этилиденные

весьма значительной прочности [до 400 Mn/m^2 (4000 $кгс/см^2$)].

Химич. свойства П. определяются наличием эфирных групп (и нек-рого числа боковых цепей). П. легко омыляется р-рами щелочей или к-т и подвергается алкоголизу под действием каталитич. количеств алкоголейтов с образованием *поливинилового спирта*. Продукт гидролиза П. в соляной и серной к-тах обладает нек-рой неопределенностью (вследствие распада поливиниловых эфиров этих к-т, промежуточно образующихся в небольшом количестве, с отщеплением атомов водорода). Конц. HNO_3 окисляет П. до щавелевой к-ты. При нагревании выше 180—190 °С П. незначительно деполимеризуется, в основном же при этом отщепляется уксусная к-та и образуется нелетучий углеводородный остаток.

Для анализа П. применяют реакцию омыления; определяют вязкость бензольного р-ра (86 $г/л$, 20 °С) и характеристич. вязкость. Примесь воды устанавливают методом Фишера.

Получение П. получают радикальной полимеризацией В. в блоке, р-ре, эмульсии или суспензии. Влияние темп-ры, концентраций инициатора и мономера на реакцию подчиняется обычным закономерностям свободнорадикального процесса. В. — малоактивный мономер, образующий свободные радикалы весьма высокой активности. Напр., реакционная способность двойных связей по отношению к метильному радикалу у В., стирола и метилметакрилата соответствует 1 : 20 : 40 (при 65 °С), а активность макрорадикалов этих соединений уменьшается в ряду: В. \gg метилметакрилат $>$ стирол. При полимеризации В. наряду с линейным может образоваться разветвленный полимер, преимущественно по месту отрыва водорода от метильных групп при протекании побочной реакции передачи цепи на полимер.

Один из наиболее распространенных в пром-сти и в лабораторных условиях методов получения П. — полимеризация В. в р-ре («лаковый» метод) по периодич. или непрерывной схеме. Химич. природа растворителя существенно влияет на мол. массу образующегося П. вследствие различий в кинетике реакций передачи цепи на растворитель. Мол. массу П. можно регулировать также добавлением небольших количеств уксусного или пропионового альдегида или др. регуляторов полимеризации. В качестве растворителя часто применяют метанол для удобства осуществления последующего гидролиза в щелочной среде при получении поливинилового спирта. В реакционную смесь вводят, напр., 48% метанола (в молярной концентрации в расчете на В.) и 0,05% динитрила азодизомасляной к-ты. В периодич. процессе (65 °С, перемешивание, отсутствие воздуха) через 12—18 ч степень превращения достигает 95—98%. Однако процесс удобнее завершать при степени превращения 60—70% с последующей отгонкой не вступившего в реакцию мономера. Непрерывную полимеризацию осуществляют до степени превращения 50—60%. В указанных условиях степень полимеризации достигает 1200—1600. Количество боковых цепей и молекулярно-массовое распределение П. значительно изменяются в зависимости от условий полимеризации: присутствия регулятора, природы растворителя и его количества (определяемого обычно требуемой вязкостью конечного р-ра, степенью превращения и т. д.). Так, степень разветвленности ф (по ацильным группам) П., получаемых полимеризацией в метаноле до степеней превращения 98% (периодич. процесс) и 50—60% (непрерывный процесс), равна 1,5 и $<0,4$ соответственно (значения ф находят сравнением степеней полимеризации П. и поливинилового спирта, полученного из него). При этом молекулярно-массовое распределение является бимодальным. В результате непрерывного процесса полимеризации в среде

мстилацетата получают П. с $\phi=0,55$ и унимодальным молекулярно-массовым распределением; ввиду меньшей вязкости среды в конце процесса полимеризацию в р-ре метилацетата доводят почти до степени превращения 100%. Мол. массы П., полученных в метаноле и метилацетате, примерно одинаковы ($[\eta]=0,8-0,9$ $дл/г$ в ацетоне при 25 °С).

Для получения П. в эмульсии или суспензии (65—90 °С, 1,5—2ч) на 100 мас. ч. мономера и 100—120 мас. ч. воды вводят 0,1—0,5 мас. ч. *поверхностно-активного вещества* (мыло, поливиниловый спирт или др.). В качестве инициаторов для эмульсионного процесса применяют перекись водорода, персульфат калия (0,1—0,5 мас. ч.) или окислительно-восстановительные системы; для суспензионного — перекись бензоила, динитрил азодизомасляной к-ты и др. (0,5—1,0 мас. ч.). При полимеризации В. в блоке возрастает роль передачи цепи на мономер и затрудняется отвод тепла, что обуславливает образование полимера с различной степенью разветвленности и широким молекулярно-массовым распределением.

Осуществлена низкотемпературная (до —80 °С) полимеризация В. (иницирование УФ-излучением или системой алюминийалкил — ацильная перекись), степень полимеризации синтезируемого при этом П. зависит от темп-ры и скорости инициирования.

Для получения П. применены также циглеровские катализаторы, триэтилбор и др., однако существенного увеличения степени регулярности П. не было достигнуто. П. различной микротаكتичности получены этерификацией соответствующего поливинилового спирта, синтезированного на основе нек-рых аналогов В. или простых виниловых эфиров.

Константы скорости роста и обрыва цепи для радикальной полимеризации при 60 °С равны соответственно 9500—19 000 и 380—760 $л/(моль \cdot сек)$; энергия активации роста 17,6 $кдж/моль$ (4,2 $ккал/моль$), а энергия обрыва близка к нулю; константы передачи цепи на мономер $2,6 \cdot 10^{-4}$ и на полимер $1,4 \cdot 10^{-4}$ (при 60 °С).

П. (р-ры и эмульсии) целесообразно **т р а н с п о р т и р о в а т ь и х р а н и т ь** в таре с полиэтиленовым покрытием (вследствие небольшой адгезии П. к этому полимеру), а твердый полимер в виде гранул — в мешках или картонных коробках.

П р и м е н е н и е. Технич. сорта П. различают по вязкости молярного (86 $кг/м^3$, или $г/л$) р-ра в бензоле: низковязкий (7—15 $мл \cdot сек/м^2$, или $спз$), средневязкий (15—40 $мл \cdot сек/м^2$, или $спз$) и высоковязкий (40—60 $мл \cdot сек/м^2$, или $спз$). Вследствие низкой темп-ры стеклования и, следовательно, недостаточной формоустойчивости немодифицированный П. практически не применяют для изготовления изделий. Большое значение получила переработка П. в *поливиниловый спирт* и далее в поливинилацетаты (см. *Ацетаты поливинилового спирта*). Вследствие высоких адгезионных свойств к различным поверхностям (стеклу, коже, тканям, дереву, бумаге и др.), бесцветности и относительно хорошей светостойкости П. используют в качестве пленкообразующего и клеящего материала; особенно перспективны в этом отношении его водные дисперсии (латексы), к-рые в ряде случаев можно применять вместо олифы или лаков на основе органич. растворителей (см. *Эмульсионные краски*).

Водные дисперсии П. (т. наз. поливинилацетатные эмульсии) выпускают с содержанием полимера 50—55% и размером частиц 0,05—2 $мкм$, непластифицированные и пластифицированные. Используют также водные дисперсии сополимеров В. с винилпропионатом, винилбутиратом, эфирами малеиновой к-ты и др. Различия в свойствах дисперсий П. обусловлены их назначением: в строительстве — для приготовления различных красок и *полимербетона*; в полиграфич. пром-сти — для переплетных работ и т. д. Широкое применение находит

замедленного действия; 3) применением небольших количеств серы (0,3—0,5 мас. ч.) и повышенных количеств ускорителей вулканизации (2—3 мас. ч.), 4) использованием в качестве замедлителя подвулканизации N-нитрозодифениламина.

Переработка каучуков. В. к. и смеси на их основе перерабатывают на обычном оборудовании резиновых заводов — *валячат, смесителей, каландра* и др. Технологич. процессы переработки и вулканизации В. к. не имеют специфич. особенностей.

Свойства вулканизатов. В сравнении с вулканизатами бутадиен-стирольных каучуков серные вулканизаты В. к. с меньшим содержанием винильного мономера обладают повышенными модулем и прочностью при растяжении, сопротивлением раздиру, эластичностью, износо- и морозостойкостью, лучшими гистерезисными свойствами. Замена в бутадиен-стирольном сополимере даже 2—5% стирола на метилвинилпиридин приводит к заметному улучшению прочностных свойств, сопротивления разрастанию трещин при многократном изгибе и износостойкости вулканизатов. Данные, характеризующие физико-механ. и нек-рые специальные свойства вулканизатов В. к., приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Физико-механические свойства вулканизатов винилпиридиновых каучуков

Показатели	СКС-25-МВП-5	СКМВП-15
Прочность при растяжении, Мн/м^2 (кгс/см^2)	33,1 (338)	23,7 (242)
Относительное удлинение, %	650	616
Остаточное удлинение, %	21	22
Модуль при растяжении 300%, Мн/м^2 (кгс/см^2)	9,4 (96)	9,6 (98)
Сопротивление раздиру, кн/м , или кгс/см	83	95
Твердость по ТМ-2	64	67
Эластичность по отскоку, %		
при 20 °С	42	46
при 100 °С	53	56
Теплообразование по Гулричу [20 мин, нагрузка 0,8 Мн/м^2 (8 кгс/см^2), °С	75	77
Истираемость, $\text{см}^3/(\text{кат ч})$	213	208
Сопротивление разрастанию пореза, тыс циклов	37	26

Примечание. Состав смесей (мас. ч.) каучук — 100, рубракс — 5, стеарин технич — 2, ZnO — 3, сера — 1,5, сульфенамид ВТ — 0,5—0,7, сажа ДГ-100 — 50. Вулканизация 50 мин при 143 °С.

Таблица 2. Стойкость вулканизатов винилпиридиновых каучуков в различных средах

Условия испытаний	Степень набухания, %	Прочность при растяжении, Мн/м^2 (кгс/см^2)	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
Каучук СКМВП-15				
До набухания	—	24,1 (246)	327	12
После набухания 24 ч при 200° С				
автол-18	59	6,2 (63)	70	0
дибутилсебацат	76	2,6 (27)	60	0
жидкость АМГ-10	70	3,0 (31)	80	0
Каучук СКН-15-МВП-15				
До набухания	—	29,0 (296)	315	14
После набухания 24 ч при 200° С				
автол-18	15	34,7 (351)	250	4
дибутилсебацат	65	3,9 (40)	70	0
жидкость АМГ-10	16	17,8 (182)	100	4

Примечание. Состав смесей (мас. ч.): каучук — 100, стеарин технич — 1,5; ZnO — 5; каптакс — 1,5, сера — 2, хлоранил — 5, сажа ДГ-100 — 50. Вулканизация 20 мин при 138 °С.

Применение каучуков. Резины из сополимеров бутадиена с 2-метил-5-винилпиридином и тройного сополимера типа СКС-25-МВП-5 применяют для изготовления протектора шин, к-рый по износостойкости превосходит протектор из резин на основе бутадиен-стирольных каучуков. Стойкость резины из В. к. к набуханию в растворителях и смазках (сложные эфиры и др.) при повышенных темп-рах обуславливает их применение для изготовления уплотнительных деталей (прокладки, кольца), шлангов и др. В. к. (в том числе жидкие) применяют в сочетании с феноло-формальдегидными и эпоксидными смолами для изготовления различных адгезивных композиций. В патентах США описано применение В. к. в качестве связующего при изготовлении твердого ракетного топлива.

Латексы различных сополимеров, содержащих звенья винилпиридинов (напр., 2-винилпиридин), применяют для пропитки шинного корда с целью повышения прочности его связи с резиной. По эффективности при пропитке латексы В. к. превосходят все известные промышленные латексы. На основе латексов В. к. изготовляют вододисперсионные краски (см. *Эмульсионные краски*). Латексы сополимеров бутадиена, метилвинилпиридина и метакриловой к-ты, к-рые содержат одновременно основные (пиридиновые) и кислые (карбоксильные) группы, применяют для пропитки кожи.

Возможность сравнительно легкой модификации свойств В. к. вследствие высокой реакционной способности пиридиновых групп должна привести к расширению областей применения этих каучуков.

Лит. Haws J. R., Rubb Chem Technol., 30, № 5, 1387 (1957), Хим. и технол. полимеров, № 2, 54 (1959), Svecilik J. E., Rallsbass H. E., Cooper W. T., Ind. Eng. Chem., 48, № 6, 1084 (1956). Синтетический каучук, пер. с англ., под ред. Г. С. Уитби, Л., 1957, Эпштейн В. Г. [и др.], Кауч и рез., № 9, 23 (1959). Рейх В. Н. [и др.], там же, № 3, 2 (1961). Берлин А. А. [и др.], Хим. пром-сть, № 2, 96 (1962). Копылов Е. П. [и др.], Колл. ж., 30, № 2, 214 (1968).

ВИНИЛПИРРОЛИДОНА ПОЛИМЕРЫ (polyvinylpyrrolidone, Polyvinylpyrrolidon, polyvinylpyrrolidone).

N-Винилпирролидон (N-винил- α -пирролидон, 1-винил-2-кетопирролидон, N-винилбутиролактам) (В.).

Свойства В. — бесцветная прозрачная жидкость; т. кип. 65—66 °С/1,5 мм рт. ст. (при стабилизации едким кали можно перегонять при атмосферном давлении; т. кип. 214—215 °С); d_4^{20} 1,0458; n_D^{20} 1,5117; растворим в воде и большинстве органических растворителей.

Двойная связь в В. весьма активна; в присутствии дицирила азодизомасляной к-ты В. присоединяет сероводород и меркаптаны, а в присутствии следов соляной к-ты — спирты с образованием алкоксиэтилиденпирролидонов. Под действием разб. сильных минеральных к-т В. распадается с образованием пирролидона и ацетальдегида, а под действием конц. к-т димеризуется. При взаимодействии В. с P_2S_5 кислород карбонильной группы замещается на серу с образованием сернистого аналога В. — N-винилтиопирролидона. Заметная термич. и фотополимеризация В. наблюдается соответственно при темп-ре выше 140 °С и при длительном воздействии света. Это необходимо учитывать при хранении В.; ингибиторы полимеризации — щелочи.

В. сополимеризуется с акрилонитрилом, стиролом, винилацетатом, винилфталимидом, винилхлоридом и др. Введение звеньев В. в цепь макромолекулы способствует повышению гидрофильности и окрашиваемости полимера.

Получение В. пром-сти В. получают из ацетилен-а и формальдегида. В присутствии ацетилендида меди (катализатор) при 95 °С и давлении 0,5 Мн/м^2 (5 кгс/см^2) образуется бутин-2-диол-1,4 (выход ~90%), к-рый гидрируют в бутандиол-1,4 при 100—120 °С и давлении

30—32 Мн/м² (300—320 кгс/см²), катализатор — никель, промотированный медью; выход 90—93%. При пропускании бутандиола-1,4 над катализатором (медь на пемзе) при 250 °С и атмосферном давлении образуется γ -бутиролактон (выход 90—93%). При взаимодействии последнего с аммиаком при ~220 °С и давлении 3—4 Мн/м² (30—40 кгс/см²) получают α -пирролидон (выход 88—90%), из которого винилированием ацетиленом [150 °С, начальное давление 2 Мн/м² (20 кгс/см²)] получают В.

Поливинилпирролидон (П). Свойства. П. — аморфный полимер белого цвета линейного строения; молекулярная масса от нескольких сотен до нескольких сотен тысяч в зависимости от условий получения; темп-ра размягч. 140—160 °С; плотность при 20 °С 1,19 г/см³; n_D^{20} 1,52 (для пленки). Зависимость между характеристич. вязкостью р-ра П. в воде при 25 °С и его мол. массой выражается соотношением: $[\eta] = 1,4 \cdot 10^{-4} M^{0,7}$. Для определения мол. массы П. часто используют ф-лу: $M = 15K^{2,3}$, где K — константа Фикснтера (об этой константе см. Виноградника полимеры). П. легко растворим в воде и большинстве органических растворителей (низших алифатических дикарбоновых к-тах, кетонах, спиртах, полиэтилентглюколях, нитропарафинах, ароматических углеводородах); нерастворим в эфире, алифатических и алициклических углеводородах. П. совмещается со многими синтетич. и природными смолами и пластификаторами. Этот полимер гигроскопичен: при 50%-ной относительной влажности содержит ~15% влаги. П., содержащий влагу, не растворяется в растворителях, не смешивающихся с водой. При комнатной темп-ре сухой П. может сохраняться без разложения. В результате длительного нагревания при 140—150 °С П. окрашивается в коричневый цвет и теряет растворимость, а при 230—270 °С деполимеризуется.

Водные р-ры П. обладают слабокислой реакцией (рН 5); при долгом хранении они окрашиваются в светло-желтый цвет и покрываются плесенью. Их стабилизируют добавлением хинозола (0,05%), сернистой к-ты или ее щелочных солей (0,2—1%), производных гидразина (0,1—0,5%), напр. гидроксиэтилгидразина, ацетилгидразина, или облучением УФ-светом.

Свойства водных и спиртовых р-ров П. не изменяются при продолжительном нагревании до 70—100 °С, тогда как при нагревании в кислой или щелочной среде П. гидролизуются с образованием поли-N-винил- γ -аминомасляной к-ты.

П. проявляет высокую склонность к комплексообразованию, связывая многие соединения, в том числе красители, лекарственные вещества, витамины и токсины. Р-ры П. обладают большой абсорбционной способностью.

Получение. П. можно получать полимеризацией В. в присутствии ионных катализаторов (эфират ВF₃, хлориды металлов, галогенсодержащие кремнийорганич. соединения), радикальных инициаторов (персульфаты, перекиси водорода, динитрил азодизомасляной к-ты), а также под действием тепла, света и γ -лучей; перекись бензоила не иницирует полимеризацию. Под действием таких катализаторов, как пятиокись фосфора, соляная, серная или азотная к-та, образуются димеры В. или его олигомеры с молекулярной массой 300—500. Под действием γ -лучей образуются сшитые полимеры.

В пром-сти П. получают радикальной полимеризацией В. в массе или р-ре (обычно водном) под действием перекиси водорода; сокатализаторы — аммиак или амины, к-рые, кроме того, оказывают буферное действие. В присутствии аммиака полимеризацию можно проводить при более низкой темп-ре (50—60 °С вместо 100 °С).

Щелочи не оказывают активирующего влияния на полимеризацию В.

Применение. Наибольшее применение П. получил в медицине как заменитель плазмы крови, для дезинтоксикации организма, пролонгации действия некоторых лекарств (напр., новокаина, пенициллина) и как связующий материал для изготовления лекарственных препаратов в виде таблеток. Лекарственные препараты на основе П. выпускают в различных странах под названиями перистон (ФРГ), субтозан (Франция), компенсан (Австрия), макроза (США), плазмозан (Англия), гемовинил, гемодез (СССР). В текстильной пром-сти П. используют для снятия краски с плохо окрашенных тканей, а также как активатор для улучшения окрашиваемости синтетич. волокон; в косметике — как растворитель и загуститель при приготовлении различных составов, а также для уменьшения раздражающего действия и снижения токсичности некоторых компонентов; в фотографии — для приготовления фотозмудов.

Впервые П. был синтезирован Реппе в Германии в 1940.

Лит.: Сидельковская Ф. П., Химия N-винилпирролидона и его полимеров, М., 1969. В. В. Куряшев.

ВИНИЛСИЛОКСАНОВЫЕ КАУЧУКИ — см. Кремнийорганические каучуки.

ВИНИЛСТЕАРАТА ПОЛИМЕРЫ [poly(vinyl stearate), Polyvinylstearat, stéarate de polyvinyle].

Винилстеарат (В.). $\text{CH}_2=\text{CH}-$ воскообразное ве-

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{O}-\text{C}-\text{O}$
щество белого цвета; т. пл. 30,5 °С; т. кип. 167 °С/2 мм рт. ст.; 187—188 °С/4,3 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8517; n_D^{40} 1,4423. В. образует 4 модификации с темп-рами перехода 24,4 (I→II); 25,9 (II→III) и 29,2 °С (III→IV). В. нерастворим в воде, но растворяется в органич. растворителях; легко полимеризуется и сополимеризуется с винилхлоридом ($r_1=0,290 \pm 0,025$; $r_2=0,745 \pm 0,025$); винилиденхлоридом ($r_1=0,075 \pm 0,025$; $r_2=3,80 \pm 0,05$); акрилонитрилом ($r_1=0,064 \pm 0,005$; $r_2=4,20 \pm 0,02$); стиролом ($r_1=0,01 \pm 0,01$; $r_2=68 \pm 30$) и др. (r_1, r_2 — константы сополимеризации соответственно В. и указанного сомономеров).

В пром-сти В. получают винилированием стеариновой к-ты ацетиленом в присутствии стеарата цинка при 160—165 °С и давлении 1,5 Мн/м² (15 кгс/см²), а в лаборатории — перевинилированием винилацетата стеариновой к-той при 30—40 °С в присутствии ртутных или цинковых солей сильных к-т. В. необходимо тщательно очищать от ненасыщенных жирных к-т — активных агентов передачи цепи при полимеризации. Для очистки используют способность В. образовывать комплексы с мочевиной. Количественно В. определяют иодометрически (иодное число 81,7).

Поливинилстеарат (П.) — воскообразное хрупкое вещество белого цвета; мол. масса 2000—100 000; т. пл. 48—50 °С. П. исключительно легко кристаллизуется путем упаковки боковых цепей в гексагональной решетке с образованием кристаллитов небольшого размера [7—8 нм (70—90 Å)]. Степень кристалличности П. ~90%. Зависимость характеристич. вязкости $[\eta]$ от мол. массы выражается ф-лой: $[\eta] = 5,04 \cdot 10^{-4} M^{0,52}$ (тетрагидрофуран, 30 °С). П. растворяется в алифатич. и ароматич. растворителях; не растворяется в воде, ацетоне и низших спиртах.

П. получают полимеризацией В. в блоке, р-ре, эмульсии в присутствии инициаторов радикального типа (напр., перекиси бензоила при 75—80 °С). Термич. полимеризация (без инициаторов) при высоких темп-рах сопровождается частичным разложением В. на ацетилен и стеариновую к-ту. В. полимеризуется также в

Мясные и рыбные колбасы упаковывают в рукавную пленку толщиной 0,04—0,05 мм. Усадку пленки осуществляют при нагревании до 80—100 °C в течение 2—5 сек (более термостойкую П. п. для усадочной упаковки не применяют). Минимальная кислородопроницаемость П. п. обеспечивает длительную защиту упакованных продуктов от окисления, а низкая паропроницаемость — от высыхания. Плотная усадочная упаковка придает товарам привлекательный внешний вид.

Для упаковки жиросодержащих продуктов рекомендуется применять пакеты из П. п., к-рые вкладывают в бумажную тару для защиты от УФ-излучения, вызывающего прогоркание жира.

П. п. и многослойные пленочные материалы на их основе применяют также для вакуумной упаковки пищевых продуктов сублимационной сушки, фармацевтич. препаратов, микробиологич. сред и др.

П. п. выпускаются за рубежом под след. фирменными названиями: с а р а н, к р а й о в а к S (США), в е с т а н (ФРГ), к у р е х а л о н (Япония) и др.

Промышленный выпуск П. п. был впервые осуществлен в США в 1939.

Лит.: Такахаши Г., Пленки из полимеров, пер. с япон., Л., 1971; Гордон Г. Я., Хлористый винилиден и его сополимеры, М., 1957; Гуль В. Е., Беляцкая О. Н., Пленочные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов, М., 1968; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 2, N. Y. — [a. o.], 1965, p. 345; v. 14, N. Y. — [a. o.], 1971, p. 540. Я. Г. Муравин, С. В. Генель.

ПОЛИВИНИЛИДЕНЦИАНИД — см. Винилиденцианида полимеры.

ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛЫ — см. Винилимидазолов полимеры.

ПОЛИВИНИЛИМИДЫ — см. Винилимидов полимеры.

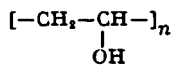
ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛ — см. Винилкарбазола полимеры.

ПОЛИВИНИЛКЕТОНЫ — см. Винилкетонных полимеры.

ПОЛИВИНИЛНАФТАЛИН — см. Винилнафталина полимеры.

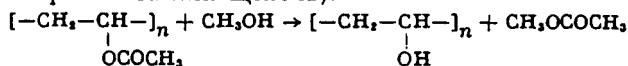
ПОЛИВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ — см. Виниловых эфиров простых полимеров, Виниловых эфиров сложных полимеры.

ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ [poly(vinyl alcohol), Polyvinylalcohol, alcool polyvinylique] — полимер общей ф-лы



Получение. П. с. нельзя синтезировать полимеризацией винилового спирта, т. к. последний в момент получения изомеризуется в ацетальдегид или окись этилена.

Наиболее распространенный способ получения П. с. — гидролиз или алкоголиз полимеров сложных виниловых эфиров. В пром-сти П. с. получают алкоголизом, гл. обр. метанолизом, поливинилацетата (катализатор — к-та или щелочь):



В полученном П. с. обычно содержатся остаточные ацетатные группы, количество к-рых в зависимости от условий процесса может изменяться от 0,05 до 5,0% (по массе).

Алкоголиз — автокаталитич. реакция, абсолютная скорость ее увеличивается до степени превращения ок. 40%. Энергия активации щелочного алкоголиза 54,47 кДж/моль (13 ккал/моль), кислотного 55,3 кДж/моль (13,2 ккал/моль).

Обычно для осуществления алкоголиза используют 15—35%-ный метанольный р-р поливинилацетата и

10—20%-ный водный, водно-метанольный или метанольный р-р катализатора; реакционную смесь интенсивно перемешивают. Темп-ру реакции в зависимости от вида аппаратуры варьруют в пределах 30—60 °C. При омылении ок. 40% винилацетатных звеньев происходит переход полимера из растворимого в жидкой органич. среде в нерастворимое состояние («точка геля»). Для получения полимера в виде мелкодисперсного порошка или зерен используют аппараты с эффективными перемешивающими устройствами: реакторы емкостного типа с мешалками, шнековые агрегаты, аппараты с фрезерно-шестеренными или кулачковыми мешалками и др.

Так, технологич. схема процесса алкоголиза, осуществляемого по непрерывной схеме в двухшнековом горизонтальном агрегате, снабженном для обогрева водяной рубашкой, заключается в следующем: 25%-ный метанольный р-р поливинилацетата и 20%-ный водно-метанольный р-р NaOH (из расчета 20 моль щелочи на 100 моль винилацетатных звеньев) подаются на шнеки, вращающиеся навстречу друг другу. Темп-ра реакции 48 °C; время полного омыления поливинилацетата в П. с. 2,0—2,5 мин. Выходящий из агрегата продукт представляет собой суспензию П. с. (0,05—0,2% остаточных ацетатных групп) в маточном р-ре, к-рый состоит из метанола, метилацетата и ацетата натрия, образующегося вследствие омыления едким натром метилацетата. Суспензия поступает в центрифугу периодического, полунепрерывного или непрерывного действия либо в отжимной шнек. Отжатый от маточного р-ра П. с., содержащий 30—60% органич. летучих, сушат в различных сушильных устройствах при перемешивании (60—80 °C, атмосферное давление или вакуум 200—600 мм рт. ст., 1 мм рт. ст. = 133,322 н/м²). Готовый П. с., представляющий собой порошок или зерна размером 3—5 мм, содержит 5—8% ацетата натрия.

Для уменьшения содержания ацетата натрия П. с. перед сушкой промывают метанолом (или этанолом). Так, в результате последовательных трех промывок П. с. пятикратным (по массе) количеством метанола при 40 °C в течение 1 ч каждая количество ацетата натрия снижается от 7,0 до 0,4—0,5%. Др. способ уменьшения содержания ацетата натрия в П. с., используемом для получения его водных р-ров в тех производствах, в к-рых невозможно применение метанола или этанола, заключается в промывке готового высушенного П. с. холодной водой при комнатной темп-ре в течение 0,5—1,0 ч. Перед промывкой полимер должен быть подвергнут обработке с целью уменьшения степени набухания его в воде. Существует несколько способов такой обработки, из к-рых наиболее эффективны след.: 1) прогрев высушенного полимера в течение 2—4 ч при 100—120 °C; 2) обработка высушенного полимера острым паром с последующим досушиванием; 3) введение в отжатый от маточного р-ра П. с. 10—20% (от массы П. с.) воды (распылением при перемешивании сырого порошка, зерен) с последующей сушкой полимера при 120 °C.

При алкоголизе поливинилацетата в присутствии серной, соляной или хлорной к-т получают П. с. без примесей солей. Однако при применении серной к-ты некая часть гидроксильных групп П. с. взаимодействует с серной к-той с образованием кислых сернокислых эфиров, к-рые могут отщеплять H₂SO₄, способствующую деструкции П. с. При применении соляной к-ты образуются П. с., окрашенные в светло-желтый цвет. Применение хлорной к-ты затруднено в связи с ее взрывчатостью.

В зависимости от катализатора, использованного при омылении поливинилацетата, П. с. может содержать различные трудноудаляемые примеси. Принципиальный смысл всех операций по стабилизации П. с., полу-

ченного при омылении в присутствии к-т, сводится к нейтрализации содержащихся в нем (адсорбированных или химически связанных) кислотных групп путем введения перед отжимом в суспензию П. с. р-ров щелочи в количествах, необходимых для получения нейтральных или слабощелочных р-ров полимера. П. с., полученный при омылении в присутствии щелочи, содержит ацетат натрия, приводящий к окрашиванию полимера при прогреве; такой П. с. перед отжимом от маточного р-ра стабилизируют $Al_2(SO_4)_3$, вводя его в количествах, близких к стехиометрическим.

Методы получения сополимеров винилового спирта и винилацетата, содержащих 10—30% (по массе) остаточных ацетатных групп (т. наз. сольвары, или сольвары), принципиально не отличаются от методов синтеза П. с., за исключением того, что используют меньшее количество катализатора (щелочи или кислоты) и вводят специальные добавки для прекращения реакции омыления в ее заключительной стадии. Напр., для получения сополимера с содержанием ок. 12% (по массе) ацетатных групп в 15—20%-ный метанольный р-р поливинилацетата при интенсивном перемешивании вводят ~10%-ный метанольный р-р NaOH (из расчета 0,4 моль NaOH на 100 моль винилацетатных звеньев). До фазового перехода полимера в нерастворимое состояние процесс ведут при 28—30 °С. Затем темп-ру повышают до 56—58 °С в течение 15—20 мин и загружают H_3PO_4 в стехиометрич. количестве к исходному NaOH. После загрузки H_3PO_4 смесь перемешивают при 56—58 °С еще в течение 1 ч. Отжим сополимера от маточного р-ра, сушка и промывка полимера метанолом осуществляются так же, как при синтезе П. с. Для стабилизации сополимеров рекомендуется вводить небольшие количества фосфорноватистой кислоты.

В лабораторных условиях синтезированы изотактич. и синдиотактич. П. с. Первый получают преимущественно омылением полимеров простых виниловых эфиров, второй — гидролизным разложением полидивинилацеталей.

Ведутся исследования по прямому синтезу П. с. ионной изомеризационной полимеризацией ацетальдегида под давлением в несколько сотен Mn/m^2 , или несколько тысяч $кгс/см^2$, однако получаемый по этому способу продукт имеет молекулярную массу всего лишь около 1000.

Показано также, что П. с. образуется из ацетальдегида при темп-рах на 1—2 °С выше темп-ры плавления мономера в присутствии высокодисперсных щелочных металлов (Na, K) или магния. Реакцию осуществляют совместным осаждением паров ацетальдегида и металла на поверхность, охлажденную жидким азотом. Инициатором служит продукт взаимодействия мономера с металлом.

Свойства. П. с. — твердый полимер белого цвета, без вкуса и запаха; нетоксичен; содержит микрокристаллич. образования. П. с. может кристаллизоваться при термообработке в интервале 80—225 °С, достигая степени кристалличности 68%; при кристаллизации из р-ров многоатомных спиртов могут образовываться пластинчатые монокристаллы и сферолиты. Макромолекулы обычного П. с. содержат 1,0—2,5% звеньев, присоединенных по типу «голова к голове», и имеют атактич. строение.

Большая часть гидроксильных групп П. с. связана водородными связями. Так, при комнатной темп-ре в связанном состоянии находится ок. 70% гидроксильных групп. Практически полное разрушение водородных связей наступает при 150 °С. Ввиду наличия большого числа водородных связей П. с. растворяется лишь в горячей воде (при темп-ре 80—100 °С) при перемешивании в течение 2—4 ч. Водные р-ры П. с. нестабильны при хранении: через несколько часов после пригото-

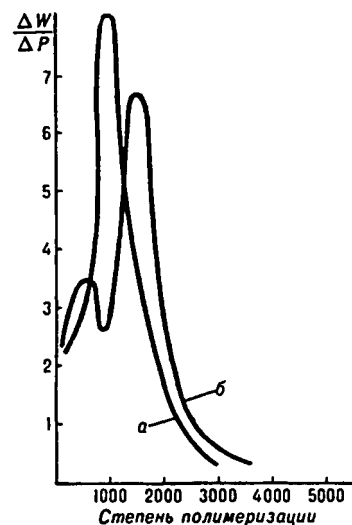
вления начинается гелеобразование. Для придания такому р-ру первоначальных свойств его следует, перемешивая, прогреть при 80—90 °С в течение 0,5—1,5 ч. С увеличением в П. с. количества остаточных ацетатных групп от 5 до 30% (по массе) в связи с уменьшением плотности упаковки макромолекул скорость растворения полимера повышается, а темп-ра растворения понижается. П. с., содержащий 8—10% остаточных ацетатных групп, уже растворяется в воде при комнатной темп-ре. Растворы П. с. с увеличением содержания в нем ацетатных групп становятся более стабильными, а при содержании более ~16% остаточных ацетатных групп гель вообще не образуется.

Основным и единственным для П. с. растворителем на практике служит вода. П. с. растворим также в диметилформамиде и многоатомных спиртах; устойчив к действию масел, жиров, алифатич. и ароматич. углеводородов. Мол. масса П. с. в зависимости от способа получения лежит в пределах 5000—1 000 000. Зависимость между средневязкостной мол. массой M и характеристич. вязкостью $[\eta]$ П. с. в воде при 20 °С выражается соотношением:

$$[\eta] = 8,86 \cdot 10^{-4} M^{0,72}$$

Молекулярно-массовое распределение П. с. определяется условиями получения исходного поливинилацетата (рис.).

П. с. устойчив к действию разб. к-т и щелочей. Термич., световая, окислительная и др. виды деградации начинаются с дегидратации П. с., сопровождающейся образованием двойных, простых эфирных и др. связей. Образование изолированных двойных связей может привести к ослаблению взаимодействия между углерод-углеродными атомами и углерод-водородными атомами α -метиленовой



Молекулярно-массовое распределение П. с., полученного из поливинилацетата, синтезированного в среде метилового спирта при степени превращения мономера около 50% (а) и при практически полном превращении мономера (б).

группы и к разрыву цепи. Для стабилизации образующихся радикалов наиболее эффективными ингибиторами служат фенолы. Хорошо отмытый от ацетата натрия или к-т и стабилизированный П. с. достаточно устойчив к воздействию тепла и света, поэтому введения специальных противостарителей при его переработке и хранении, как правило, не требуется.

Ниже приведены нек-рые свойства П. с.:

Плотность при 20° С, $г/см^3$	1,20—1,30
Показатель преломления n_D^{20}	1,49—1,53
Темп-ра, °С	
стеклования	85
плавления	220—232
деструкции	ок. 230
Темп-рный коэфф. линейного расширения (0—45 °С), $°C^{-1}$	$(7-12) \cdot 10^{-5}$
Прочность при растяжении (20 °С, мол. масса 80 000—200 000), Mn/m^2 ($кгс/см^2$)	63—120 (630—1200)
Относительное удлинение, %	0—3
Газопроницаемость по водороду, $мл/(м \cdot сек \cdot н/м^2)$	$7,49 \cdot 10^{-14}$
$мл/см \cdot сек \cdot мм рт. ст.$	10^{-11}